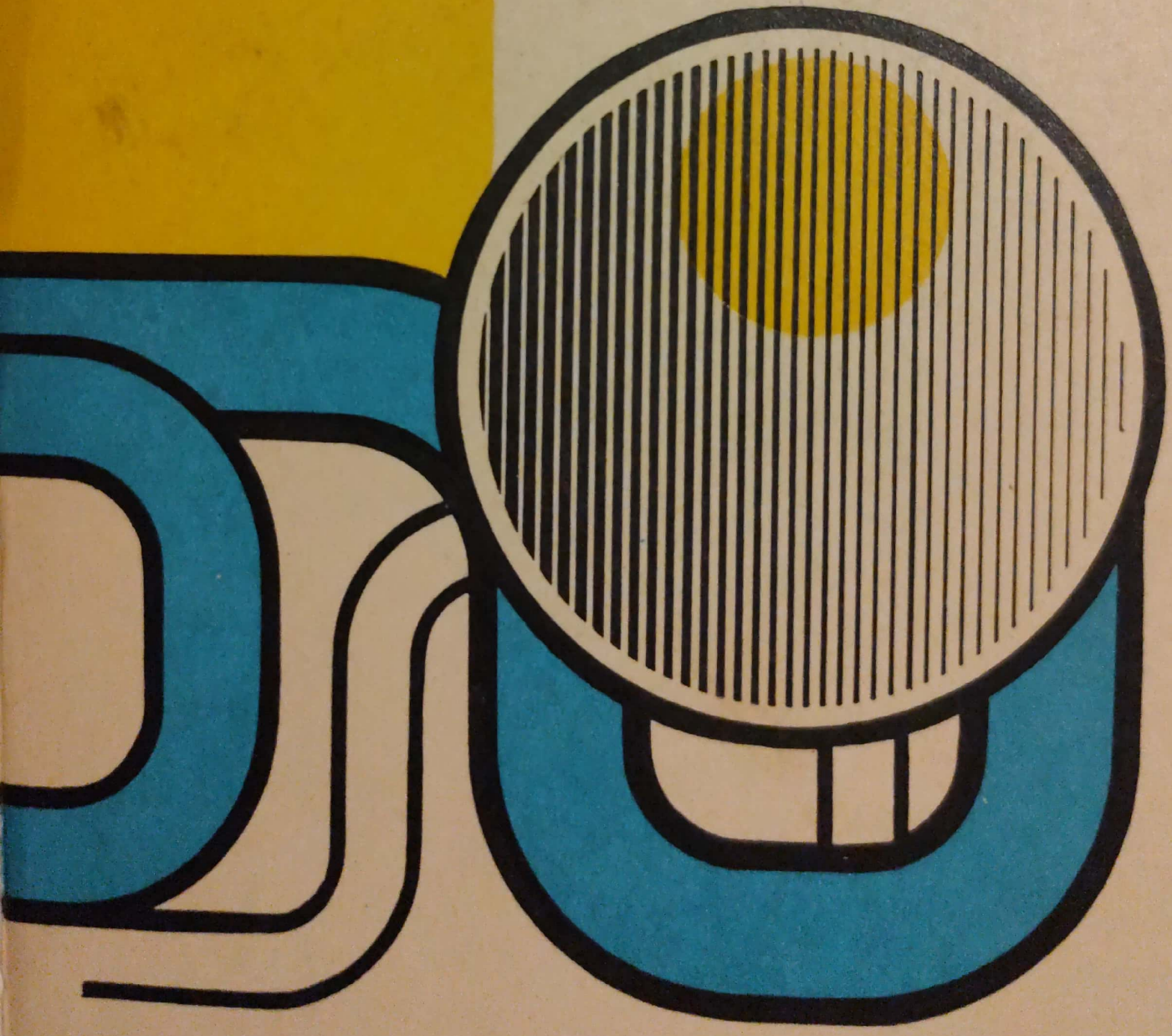
C. LUCA
V. MAGEARU
M. E. NEDEA
C. NEDEA

TEHNICI DE LABORATOR ÎN CHIMIE

Manual pentru licee cu profil de chimie-biologie și fizică-chimie, clasele a XI-a și a XII-a



prof. dr. doc. C. LUCA
dr. V. MAGEARU
M. E. NEDEA
dr. C. NEDEA

TEHNICI DE LABORATOR IN CHIMIE

Manual pentru licee cu profil de chimie-biologie și fizică-chimie, clasele a XI-a și a XII-a (meseriile laborant de biochimie și laborant de fizică-chimie)

EDITURA
DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI – 1978

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 1

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

1. LOCUL DE MUNCĂ AL LABORANTULUI

Laborantul este un cadru tehnic cu pregătire medie, specializat în efectuarea de experienţe şi lucrări de laborator.

Locul de muncă al laborantului este laboratorul. Prin laborator se înţelege locul (încăperea, clădirea) care dispune de instalaţii speciale, aparate, instrumente şi ustensile adecvate pentru experimente ştiinţifice şi lucrări practice în domeniul ştiinţelor naturii sau al ştiinţelor aplicate.

În funcţie de natura experienţelor care se efectuează şi implicit de ştiinţa în care experienţele realizate sînt încadrate, laboratoarele pot fi :

— de fizică ;
— de chimie ;
— de chimie biologică ;
— de biologie ;
— de electronică etc.

La rîndul lor, aceste tipuri de laboratoare pot fi împărţite în alte tipuri, ţinînd seama de domeniile mai restrînse pe care le deservesc în cadrul ştiinţelor menţionate.

În laboratorul de chimie se determină natura şi compoziţia substanţelor chimice necunoscute, se efectuează controlul materiilor prime, al produşilor intermediari şi finiţi dintr-un anumit proces tehnologic, se sintetizează diverse produse cu destinaţie specială, se efectuează experimente de laborator pentru elevi sau studenţi etc.

În funcţie de destinaţia lor, se deosebesc :

— laboratoare pentru cercetarea ştiinţifică ;
— laboratoare pentru analize chimice ;
— laboratoare pentru chimie biologică ;
— laboratoare pentru încercări şi caracterizări fizice şi fizico-mecanice ;
— laboratoare didactice.

Dezvoltarea industriei în general şi a industriei chimice în special a condus la apariţia pe harta economică a ţării a numeroase întreprinderi chimice complexe, din care nu lipsesc laboratoarele de chimie.

Laboratorul de analize chimice împreună cu laboratorul de caracterizări fizice şi fizico-mecanice într-o întreprindere chimică formează *serviciul controlului de calitate.*

Scanned with OKEN Scanner

Acestui serviciu îi revin sarcini de mare responsabilitate în obținerea produselor chimice de calitate superioară, deoarece pe baza rezultatelor analizelor chimice și fizico-mecanice care se efectuează pentru materiile prime, intermediarilor și produșilor finiți, se poate interveni la timp pentru a preveni introducerea unor produși necorespunzători în fluxul tehnologic sau se oprește livrarea unor produși de calitate inferioară.

În afară de întreprinderile cu profil chimic propriu-zis, laboratorul de chimie este prezent în întreprinderile petrochimice, în rafinării, în întreprinderile geologice, în întreprinderile pentru materiale de construcții, în întreprinderile pentru industria alimentară și ușoară, în controlul calității apei și aerului, în clinicile medicale etc.

Din cîte se poate constata, practic nu există domeniu în care să nu fie prezentă, într-un fel sau altul, și chimia.

Deși gama domeniilor, în care se găsesc laboratoare de chimie, este extinsă, în fiecare din aceste laboratoare, se aplică, în general, aceleași tehnici de laborator, deosebindu-se numai metodologia de lucru. Desigur, sînt și tehnici de lucru care au un caracter specific și o aplicabilitate mai restrînsă.

2. MĂSURI DE PROTECȚIE A MUNCII ȘI DE PAZĂ ȘI STINGERE A INCENDIILOR

Pentru ca activitatea care se realizează în laboratoarele de chimie (cercetare, analize etc.) să se desfășoare în bune condiții și fără accidente, este necesar să se cunoască și să se țină seama de proprietățile substanțelor cu care se lucrează. În aceeași măsură trebuie cunoscut și respectat modul de exploatare și întreținere al utilajelor de laborator.

În mod curent, în laborator se lucrează cu substanțe sau soluții cunoscute ale acestora. Dacă un anumit experiment necesită folosirea unei substanțe ale cărei proprietăți sînt necunoscute, se va lucra, la început, cu cantități foarte mici din această substanță și numai dacă aceasta nu este o substanță periculoasă se poate folosi în orice cantitate.

Aparatele și utilajele din laborator trebuie, înainte de folosire, asamblate și fixate pe suporți adecvați, în cleme și dispozitive de îmbinare și legătură.

Legăturile dintre piesele componente ale unei instalații trebuie să fie scurte, rezistente la condițiile de lucru și la acțiunea corozivă a substanțelor ; de asemenea, piesele de legătură trebuie să fie ușor schimbabile. Instalațiile pregătite pentru lucru sînt verificate de șeful de laborator sau de responsabilul de instalație după care se primește avizul pentru funcționare al instalațiilor bune, interzicîndu-se punerea în funcțiune a instalațiilor cu defecțiuni.

În fiecare laborator se afișează normele specifice de protecție a muncii, iar acolo unde este cazul se afișează și separat pentru instalațiile care prezintă un grad de complexitate mai ridicat.

Vasele cu care se lucrează trebuie să fie perfect curate.

Sticlele de reactivi să fie închise etanș și etichetate, iar după ce se folosesc reactivii din ele trebuie să fie astupate imediat pentru a nu se amesteca dopurile ceea ce ar duce la impurificarea reacțiilor.

În momentul cînd se toarnă reactivi din sticle această operație trebuie executată cu precauție pentru a nu se prelinge reactivul peste etichetă.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţele chimice şi soluţiile acestora nu vor fi niciodată gustate sau mirosite. Vasele de laborator nu vor fi folosite pentru a bea sau mînca din ele.

Spălarea vaselor se va face pe cale chimică (soluţii de acizi, baze, amestec cromic) sau mecanică (perii de spălat, baghetă cu cauciuc la un capăt etc.). Nu se va folosi pentru spălat nisipul deoarece zgîrie sticla şi la încălzire aceasta se sparge.

Dacă este necesar ca o substanţă să fie mirosită, gazul sau vaporii ei vor fi aduşi spre persoane care efectuează această operaţie prin mişcarea mîinii fără să aplece capul asupra vasului sau să inspire profund gazul în plămîni.

Dacă în laborator se lucrează cu materii inflamabile sau explozive trebuie respectate cu mare atenţie regulile de prevenire a incendiilor şi anume : substanţele explozive sau inflamabile se încălzesc încet, încălzirea se face în vase închise care rezistă la temperaturi mult mai ridicate decît temperatura pînă la care se încălzesc substanţele respective. Substanţele uşor inflamabile trebuie să fie închise etanş. În laborator trebuie să se găsească cantitatea strict necesară din substanţele inflamabile sau explozive, restul fiind depozitate în condiţii corespunzătoare (încăperi construite din beton sau încăperi ignifugate).

Folosirea focului deschis în locuri în care sînt prezente substanţe inflamabile este strict interzisă.

Reactivii inflamabili nu se vor turna în apropierea focului.

Substanţele periculoase, ca : fosforul, metalele alcaline, eterul, benzina, eterul de petrol care pot declanşa incendii trebuie păstrate în condiţii corespunzătoare.

Pe tot timpul activităţii în laborator se păstrează ordine perfectă şi curăţenie la locul de muncă.

Dacă se lucrează sub nişă, cu substanţe inflamabile, trebuie să fie o ventilaţie foarte bună.

Transvazarea acestor substanţe se va face deasupra unei tăvi cu margini înalte pentru a preveni împrăştierea lichidului în caz de scăpare a acestuia.

Nu se aruncă astfel de lichide la chiuvete.

Pentru încălzire se va folosi mai întîi baia de apă şi apoi baia de ulei. Este interzisă cu desăvîrşire încălzirea la flacără în vase deschise.

Substanţele exploazive aflate în contact printr-o suprafaţă mare cu aerul se pot autoaprinde oxidativ chiar la rece. Din această cauză, aceste substanţe nu se lasă peste noapte în conctact cu hîrtii sau alte materiale organice. Materialele de şters îmbibate cu substanţe organice nu se aruncă la coşul de hîrtii ci se păstrează în afara laboratorului ermetic închise.

Solvenţii cu conţinut bogat în oxigen şi azot trebuie mînuiţi cu foarte multă atenţie. În laboratoarele în care se lucrează cu substanţe inflamabile şi explozive personalul din laborator trebuie să nu poarte haine şi lenjerie sintetică, deoarece se aprind foarte repede.

Lucrările de sudură şi tăiere sau lipire prin sudură se execută în laborator numai cu respectarea normelor P.C.I.

Blocarea ferestrelor, a uşilor, culoarelor cu materiale de orice natură este interzisă.

Materialele pentru stingerea incendiilor, la locul de muncă vor fi păstrate în perfectă stare de funcţionare şi nu vor fi folosite în alte scopuri decît pentru stingerea incendiilor.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă totuşi se produce un incendiu se va anunţa formaţia P.C.I. şi se vor lua măsuri pentru localizarea lui prin folosirea nisipului, stingătoarelor, hidranţilor din interior sau cu orice mijloace care stau la îndemînă. Se are grijă ca lichidele folosite să nu aibă drept consecinţă amplificarea incendiului.

3. ORGANIZAREA ŞI DOTAREA LABORATORULUI DE CHIMIE

Organizarea unui laborator este o acţiune de mare complexitate care impune un studiu aprofundat privind amenajarea şi dotarea acestuia. Se poate organiza un laborator pornind de la proiectare pînă la dotare şi darea în funcţiune a spaţiilor de laborator şi a activităţii corespunzătoare din aceste spaţii. De asemenea se poate face amenajarea în anumite spaţii deja construite care au avut aceeaşi destinaţie sau alta.

Dacă organizarea laboratorului începe cu proiectarea, se vor prevede spaţii corespunzătoare pentru desfăşurarea tuturor activităţilor specifice laboratorului, astfel încît activitatea să se desfăşoare cît mai grupat. În ceea ce priveşte protecţia mediului ambiant (aerul, apa şi solul) se vor lua măsuri ca substanţele toxice, gazele şi vaporii nocivi, substanţele explozive şi inflamabile, praful, radiaţiile etc. să fie neutralizate sau absorbite, astfel încît să se realizeze un microclimat corespunzător de lucru pe de-o parte, iar pe de altă parte aparatele şi instalaţiile de laborator să nu fie deteriorate.

Un laborator de chimie trebuie să aibă următoarele încăperi :

— camera de lucru (laboratorul propriu-zis) ;

— sală de balanţe şi microbalanţe ;

— sală de analiză instrumentală ;

— cameră obscură pentru prelucrarea plăcilor spectrografice, polarogramelor înregistrate pe hîrtie fotografică etc.

— sală de preparaţii (apă distilată, apă deionizată, diferite soluţii de reactivi, diferite gaze (SO_2, CO_2, H_2S etc.) ;

— magaziile pentru reactivi, ustensile de laborator, aparatură şi piese de schimb etc. ;

— magaziile pentru recipienţii sub presiune, substanţe inflamabile etc.

Numărul încăperilor pentru fiecare din destinaţiile de mai sus este diferit de la un laborator la altul în funcţie de sarcinile şi profilul acestuia.

Sălile de lucru ale laboratorului se amplasează grupat, excepţie fac camerele unde se lucrează cu substanţe inflamabile sau explozive care sînt amplasate izolat.

Clădirea laboratorului trebuie să fie amplasată cît mai departe de sursele de poluare fonică (ateliere de forjă, tinichigerii, căi ferate etc.) şi de sursele de poluare chimică.

Pereţii şi plafoanele laboratoarelor trebuie să fie uscaţi, să aibă o conductibilitate termică redusă şi să nu ofere posibilitatea condensării vaporilor pe suprafaţa interioară. Pe pereţi se poate aplica un strat de vopsea în ulei sau plăci de faianţă care se pot spăla uşor. Pardoselile vor fi construite dintr-un material uşor de spălat şi anume din mozaic sau gresie.

Scanned with OKEN Scanner

Camerele trebuie să fie prevăzute cu două uși cu lățime de cel puțin un metru, care se deschid în exterior în scopul evacuării rapide a personalului în caz de accidente.

În general, laboratorul trebuie să fie astfel construit încît să permită o exploatare ușoară, legături rapide și comode cu alte laboratoare, anexe, ateliere, servicii etc., iluminat bun și posibilitatea de absorbție sau anihilare a zgomotului, mirosurilor și vibrațiilor.

Laboratorul trebuie să aibă pe coridoare hidranți ficși, iar în laborator materialele specifice necesare locului de muncă pentru stingerea unui eventual incendiu (extinctor, lada de nisip, lopeți, pături, duș etc.).

Camerele în care sînt depozitate aparatele, reactivii și celelalte materiale trebuie să aibă un regim de temperatură scăzută și constantă, să fie uscate, ferite de curenți și de razele solare.

a. Instalațiile utilitare ale laboratorului

În laboratoarele moderne de chimie, în afara aparatelor și instalațiilor specifice de analiză și sinteză, trebuie să fie o serie de instalații utilitare cum sînt : instalația de energie electrică, instalația de gaze, instalația de apă, instalația de canalizare, instalația de ventilație etc.

Instalația de energie electrică. Servește la transportul curentului electric către consumatori. Consumatorii pot fi de putere mică (becurile, diverse aparate alimentate la rețeaua electrică de curent alternativ de 220 V etc.) și consumatori de mare putere sau consumatori de forță (motoarele electrice care sînt alimentate de la rețeaua de curent electric alternativ de 380 V). Conductorii electrici ai rețelei din laborator sînt montați în tuburi de protecție, iar prizele și întrerupătoarele sînt dispuse în locuri ușor accesibile și ferite de umezeală. Tabloul cu siguranțe al instalației este fixat pe un hol sau într-o încăpere special amenajată.

În primul caz, tabloul este închis într-o cutie și se recomandă să stea în permanență închis. La rețeaua electrică nu este îngăduit nimănui să umble, cu excepția electricianului autorizat.

Pentru iluminat se folosesc becuri care funcționează prin incandescență și becuri sau tuburi cu neon. Aceste corpuri de iluminat sînt folosite astfel încît fiecare loc de muncă să fie foarte bine iluminat. Pentru locurile de muncă în care lumina este necesară într-o măsură mai mare (camera de balanțe, laboratorul de analize fizico-chimice etc.) se folosesc lămpi montate cît mai aproape de locul de muncă.

Instalația de apă. Apa este strict necesară în laboratoarele de chimie. Instalațiile de apă din laborator sînt realizate din țevi de plumb, oțel zincat sau mai recent din material plastic de diverse diametre. Țevile folosite la transportul apei se montează subteran, în pereți și sub dușumele. Pentru a putea remedia comod eventualele defecțiuni ale instalației de apă se recomandă plasarea conductelor în interiorul unor canale construite în ziduri sau dușumele care sînt acoperite cu grătare. Astfel de canale se mai numesc „canale de vizitare".

La capătul conductelor, deasupra chiuvetelor, se montează o baterie cu două pînă la patru robinete terminate cu racorduri pentru a putea monta tuburile de cauciuc. Prin tuburile de cauciuc apa este condusă la diverse instalații (termostate, refrigerente etc.). Chiuvetele sînt confec-

Scanned with OKEN Scanner

ţionate din gresie, faianţă sau din fontă, materiale cu rezistenţă mare la acţiunea acizilor şi bazelor.

Instalaţia de canalizare este folosită pentru evacuarea apei uzate, cît şi a diverselor soluţii „mamă".

Dimensiunile conductelor de canalizare sînt de obicei mai mari decît ale instalaţiei de apă deoarece apa epuizată are o viscozitate mai mare întrucît conţine o serie de substanţe chimice care pot interacţiona între ele şi forma suspensii, geluri etc.

Instalaţia de gaz este destinată transportului gazului combustibil la fiecare loc de muncă. În laboratoarele din ţara noastră se folosesc drept gaze combustibile, gazul natural, care conţine 98—99,8% metan şi butanul. Pentru evitarea accidentelor în caz de defecţiune, instalaţia de gaz este prevăzută cu ventile duble. Gazul combustibil este condus la becurile (lămpile) de gaz care servesc la efectuarea operaţiunilor de încălzire, calcinare, evaporare etc. Becurile de gaz de diverse tipuri (fig. 1) au drept părţi componente un postament greu de fontă în scopul asigurării stabilităţii, un tub lateral prin care se face alimentarea cu gaz combustibil, două sau mai multe orificii prin care se admite aerul, un disc şi un şurub pentru reglarea debitului de gaz, respectiv de aer, şi tubul becului în care se face amestecul combustibil.

Prin aprinderea amestecului combustibil se formează o flacără care prezintă diferite aspecte, în funcţie de cantitatea de aer admisă. Cînd orificiile de admisie a aerului sînt închise, flacăra gazului este galbenă (luminoasă) şi înnegreşte obiectul supus încălzirii. Cînd se asigură trecerea unei cantităţi suficiente de aer, flacăra devine uniform albastră, cu o tem-

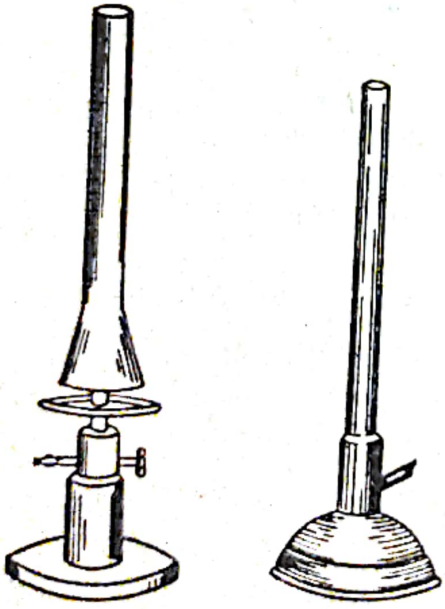


Fig. 1. Becuri de gaz.

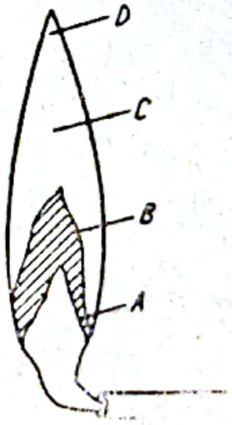


Fig. 2. Zonele de temperatură ale flăcării :
A-zonă rece; *B*-zonă reducătoare; *C*-zona cea mai caldă; *D*-zonă oxidantă.

peratură omogenă, permiţînd încălzirea unui tub de sticlă fără riscul spargerii. Dacă şurubul se reglează astfel, încît să treacă un debit foarte mare de aer, flacăra va avea un con albăstrui, temperatura ei nemaifiind omogenă (fig. 2).

Flacăra prezentată în fig. 2 a fost reglată pentru a avea temperatura cea mai ridicată în zona C. Acesta este domeniul în care se plasează obiec-

Scanned with OKEN Scanner

tele sau compușii de topit : tuburi de sticlă, perle de borax sau săruri ale fosforului. În scopul observării coloraţiei flăcării de către metalele alcaline sau alcalino-pămîntoase, se plasează firul de platină umezit în soluţia de analizat în zona cea mai „rece“ (A).

În acest mod se asigură o volatilizare progresivă, colorarea întregii flăcări și posibilitatea de a observa volatilizarea succesivă a metalelor prezente în ordinea inversă a volatilităţii lor. Pentru încălzirea unui balon sau tub de sticlă este necesar să se evite reglarea flăcării ca în fig. 2, fiind convenabilă flacăra albastră cu temperatura omogenă.

Instalaţia de aerisire, de vid și de aer comprimat. Laboratoarele se aerisesc prin deschiderea uşilor și ferestrelor sau cu ajutorul unor coşuri de aerisire adecvate. Deoarece în urma efectuării lucrărilor și experienţelor de chimie, aerul se poate vicia periclitînd sănătatea personalului din laborator, este necesar să se recurgă la sisteme de aerisire mecanică (exhaustoare, ventilatoare).

Exhaustoarele sînt întrebuinţate pentru eliminarea aerului viciat din laborator, iar ventilatoarele pentru introducerea aerului proaspăt. În ultimul timp, anumite laboratoare folosesc aer condiţionat procedîndu-se astfel : aerul introdus de ventilator este trecut peste o instalaţie de răcire (vara), iar iarna aerul care vine de la ventilator este trecut peste o rezistenţă electrică sau peste un calorifer. Odată cu reglarea temperaturii se reglează și umiditatea. La instalaţia de aerisire trebuie racordată și nișa. Partea terminală (gura de evacuare) a sistemelor de aerisire este confecţionată din tablă sub formă cilindrică sau paralelipipedică și are dimensiuni relativ mari pentru a putea evacua gazele toxice și aerul viciat chiar în condiţiile dublării activităţii laboratorului. Pentru a preveni înzestrarea atmosferei cu aer poluat este necesar ca gura de evacuare a instalaţiei de aerisire să fie plasată la o înălţime cît mai mare. De asemenea, curenţii de aer e necesar să circule din zonele populate spre zone fără aşezări urbane sau rurale. De aceşti factori meteo se ţine seama la proiectarea laboratorului propriu-zis. Dacă în timpul experienţelor de laborator se degajă vapori foarte toxici (sulfură de carbon, nitrobenzen etc.) sau gaze nocive (HCN, SO_2, SO_3, H_2S, CO) este necesar ca aceste gaze să fie reţinute pe diverși suporţi adsorbanţi sau să fie epurate (oxidate, reduse etc.) pentru a preveni poluarea aerului.

Instalaţia de vid se foloseşte pentru efectuarea unor operaţii de filtrare și distilare sub vid. Cînd această instalaţie lipseşte din dotarea laboratoarelor, vidul parţial se creează cu dispozitive numite trompe de vid confecţionate din sticlă care se montează la robinetele de apă. Pentru obţinerea unui vid mai înaintat necesar la anumite experimente se folosesc pompele de vid, acţionate de un motor electric.

Instalaţia de aer comprimat se întrebuinţează pentru calcinarea precipitatelor la temperaturi mai mari de 1 000—1 200 °C sau la uscatul vaselor de laborator. Uneori aerul comprimat este trecut peste o spirală electrică încălzită obţinîndu-se aer comprimat încălzit care serveşte la uscarea mai eficientă a vaselor de laborator.

Pentru obţinerea aerului comprimat se folosesc compresoare de mare capacitate în două sau mai multe trepte, iar de la acestea pleacă o reţea de conducte metalice în fiecare sală de laborator. Conductele au la capete cîte un robinet care se închide foarte etanș pentru a preveni scăderile de presiune pe conducte.

Scanned with OKEN Scanner

b. Mobilierul de laborator

În afară de instalațiile utilitare, în laboratorul de chimie trebuie să fie amenajat mobilierul adecvat pentru realizarea în bune condiții a experimentelor. În general, mobilierul de laborator este alcătuit din : masă de laborator, scaune de laborator, dulapuri metalice (safeuri), dulapuri cu rafturi, etajere și nișa de laborator, rastele și stelaje.

Masa de laborator este confecționată, de regulă, din esențe tari de lemn (stejar, fag etc.). Ea poate fi realizată și din alte esențe lemnoase sau din beton. Dacă masa nu este executată din stejar, pe fața acesteia se așază o foaie de material plastic sau cauciuc, iar în ultimul timp se aplică tot mai frecvent faianță sau gresie. Dimensiunile meselor sînt diferite în funcție de profilul și preocupările laboratorului, de aparatele și dispozitivele care se montează pe acestea.

De exemplu, în laboratoarele didactice mesele au o lungime de aproximativ 4 m, iar lățimea de 1,50—1,80 m. Se lucrează pe o singură parte sau pe ambele părți, avînd un număr de 4 sau 8 locuri.

Pe o parte și pe alta, sub fața mesei de laborator sînt dispuse dulapuri în care se păstrează substanțe, sticle cu soluții preparate, diverse materiale etc. La mijlocul meselor de laborator sînt montate diverse etajere. Pe aceleași rastele se fixează cleme și dispozitive de prindere care servesc la asigurarea diferitelor instalații de laborator.

Mesele de laborator au fiecare din ele instalație de apă, de gaz, și de energie electrică, putînd fi alimentat orice punct de lucru al acesteia.

Instalațiile de aer comprimat și de vid se găsesc numai în anumite locuri în laborator, deoarece nu au o utilitate curentă.

Scaunele de laborator sînt fabricate din material lemnos, din cele mai variate esențe și din metal sau combinat. Cele mai recomandabile sînt taburetele cu înălțime reglabilă.

Dulapurile metalice sînt folosite pentru păstrarea substanțelor și ustensilelor de interes deosebit și anume metalele prețioase, (aur, platină, argint) și combinațiile care provin de la ele, combinațiile pămînturilor rare, creuzetele de platină, creuzetele de cuarț, diverse anexe de la aparatele de analiză optică și electrochimică (cuvele de cuarț, electrozi, celule electrochimice etc.).

Rafturile se montează pe pereții laboratorului sau în interiorul dulapurilor. În depozitele de materiale rafturile sînt montate la distanțe variabile între 20 cm și 60 cm și de lățimi cuprinse între 20 cm și 80 cm, în funcție de materialele care se așază pe ele. Se confecționează din metal sau din lemn. În depozitele de materiale, rafturile lemnoase sînt ignifugate.

Nișa de laborator servește pentru a se executa în ea experiențele care folosesc substanțe cu grad de nocivitate ridicat sau pentru evaporarea acizilor concentrați (azotic, clorhidric etc.). Se folosește și pentru efectuarea experiențelor care implică utilizarea gazelor toxice (fosgenul, clorul gazos, hidrogenul sulfurat, oxidul de carbon etc.).

Nișa este confecționată sub forma unui dulap cu trei pereți, cel de-al patrulea perete fiind unul din cei ai laboratorului. Unul din pereții nișei, de obicei cel dinspre laborator, este mobil și prevăzut cu sticlă pentru a putea urmări experiențele cînd nișa este închisă.

Nișa este prevăzută cu toate instalațiile utilitare (apă, gaz, aer comprimat, vid) și este racordată la instalația de aerisire.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 2

APARATE, USTENSILE ŞI STICLĂRIE DE LABORATOR

Pentru efectuarea diferitelor lucrări de laborator sînt necesare anumite aparate şi ustensile confecţionate din sticlă, porţelan, lemn, metal etc.

A. APARATE DE UZ CURENT

Distilatorul *(alambicul)* este aparatul care serveşte pentru obţinerea apei distilate. Este realizat în diferite tipuri şi capacităţi iar funcţionarea lui se bazează pe diferenţa de volatilitate a apei pure şi a impurităţilor care o însoţesc.

Aparatul Kipp se foloseşte pentru obţinerea unor gaze (hidrogen, bioxid de carbon, hidrogen sulfurat, acid clorhidric), cu avantajul atingerii unui debit constant, reglabil în decursul experienţelor. Aparatul este format din două părţi demontabile. Pîlnia *A* se pune în legătură, prin gîtul conic, cu un vas gîtuit la mijloc, care are aspectul a două baloane suprapuse *B* şi *C*. Gîtul conic al pîlniei *A* este prelungit pînă la partea inferioară a balonului *C* (fig. 3).

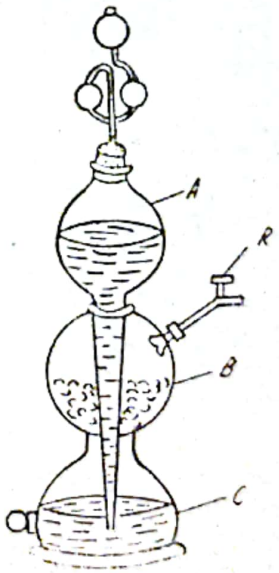


Fig. 3. Aparatul Kipp.

Modul de funcţionare al aparatului Kipp este următorul : în balonul *B* se introduce substanţa solidă, de exemplu granule de zinc metalic. Prin pîlnia *A* se toarnă acid clorhidric concentrat (care a fost diluat în prealabil cu un volum egal de apă). Cînd robinetul *R* este deschis, acidul clorhidric coboară în balonul *C* şi apoi, pe lîngă tubul pîlniei *A* intră în balonul de reacţie *B*, unde vine în contact cu zincul, avînd loc reacţia de formare a hidrogenului gazos :

$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + 1/2\,H_2.$$

Hidrogenul rezultat iese prin robinetul *R* cînd este deschis, deoarece gîtul pîlniei *A* blochează deschiderea superioară a balonului. Cînd robinetul *R* este închis, gazul dezvoltat exercită o presiune asupra acidului clorhidric, îl respinge în vasul de rezervă *C* şi de aici, prin gîtul pîlniei,

în pîlnia *A*, iar reacția nu mai are loc. Debitul curentului de hidrogen poate fi reglat prin manipularea robinetului *R* care se poate deschide mai mult sau mai puțin. Analog, se obțin cu aparatul Kipp și alte gaze care intervin curent în practica de laborator (CO_2, H_2S etc.).

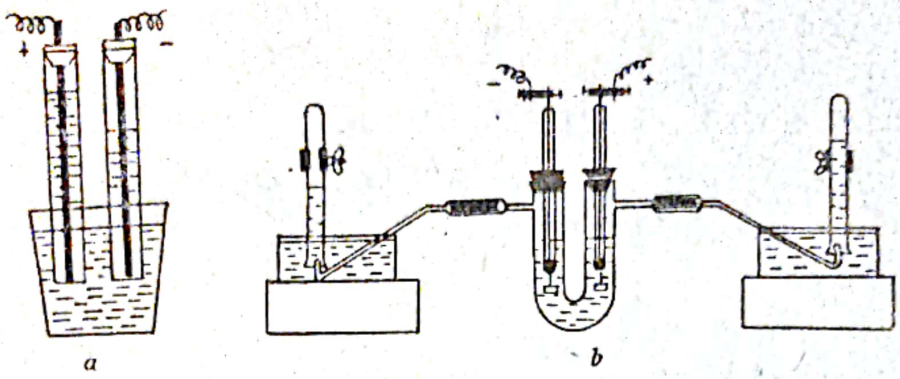


Fig. 4. Voltametre.

Voltametrele sînt aparate în care se execută electroliza apei în scopul obținerii celor două elemente componente, hidrogenul și oxigenul.

În figurile 4, 5, 6 sînt redate cele mai frecvente tipuri de aparate folosite.

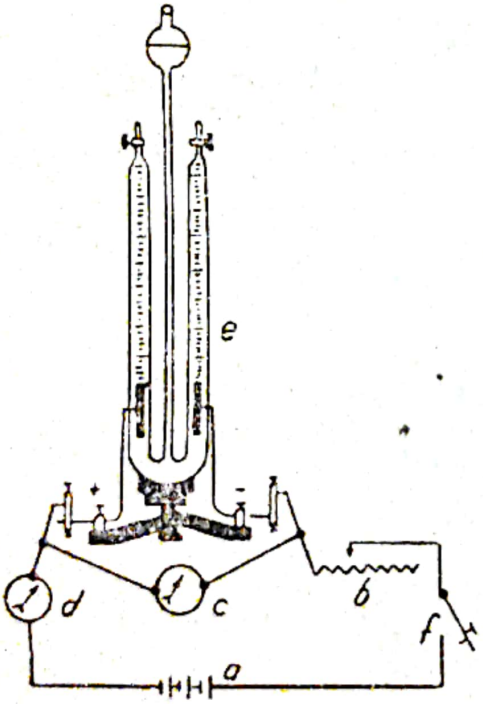


Fig. 5. Voltametrul Hoffman.

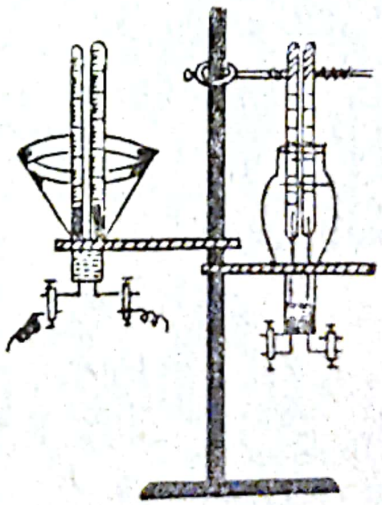


Fig. 6. Voltametrul improvizat.

Părțile principale componente ale unui voltametru sînt :

— vasul propriu-zis, confecționat din sticlă, cupru, porțelan, avînd de cele mai multe ori formă de *U* ;

— electrozii, sub formă de plăci sau bare realizate din platină, cărbune, nichel sau cupru.

Pentru efectuarea electrolizei se face un montaj electric, conform schemei din figura 5, care este compus din :

Scanned with OKEN Scanner

— *sursă de curent* electric continuu (de exemplu baterie de acumulatori) ;

— *reostat* (rezistență variabilă cu ajutorul căreia se poate varia tensiunea voltametrului ;

— *voltmetru* de curent continuu (pentru 5—10 V) legat în paralel pentru a indica diferența de potențial existentă la electrozii voltametrului ;

— *ampermetru*, legat în serie pentru a indica intensitatea curentului din circuit ;

— *întrerupător*.

Tipuri de voltametre și modul lor de funcționare. Voltametrul Hoffman redat în figura 5 are drept electrozi două plăci de platină cu dimensiunile 1—2 cm și grosimea 0,05 mm.

Pentru efectuarea electrolizei se umple aparatul cu soluția unui electrolit, de exemplu H_2SO_4 (1 : 10), prin tubul central, menținînd robinetele deschise pînă la eliminarea completă a bulelor de aer din ambele tuburi gradate ; se închid apoi robinetele și se conectează aparatul în circuitul electric. Aparatul are ca avantaje posibilitatea separării hidrogenului de oxigen și citirea cu exactitate a volumului de gaz colectat. Dezavantajul care apare în folosirea aparatului este rezistența mare a acestuia, din cauza căreia sînt necesare surse puternice de curent electric.

Voltametrul Weinstein (v. fig. 4, *a*) este alcătuit dintr-un pahar care conține soluția electrolitului și două tuburi de sticlă în care sînt introduși electrozi de cărbune, fier sau nichel.

Voltametrul Reinbold (v. fig. 4, *b*) este confecționat dintr-un tub de sticlă în formă de U în care se află electrozi din platină, cupru, nichel, fier, cărbune.

Hidrogenul și oxigenul care se obțin în aparat sînt conduse prin tuburi de sticlă în două cristalizoare cu apă, fiind culese separat prin dezlocuirea apei.

În figura 6 este prezentat un *voltametru improvizat* confecționat dintr-o pîlnie calitativă cu electrozi confecționați din cărbune, nichel, fier, cupru etc.

În vasul voltametrului se introduce inițial soluție de electrolit, circa 4/5 din capacitatea vasului, apoi se răstoarnă cu gura în jos peste electrozi două eprubete gradate, pline cu soluția electrolitului în care se vor culege gazele degajate.

Etuva este un cuptor izolat cu plăci de azbest, prevăzut cu un termometru ; poate fi încălzită cu flacăra unui bec de gaz, cu vapori de apă (pînă la 95 °C), cu curenți de aer, cu gaze calde, cu termoregulator (pînă la 160 °C), și cu rezistență electrică cînd se obțin temperaturi constante între 40 și 400 °C. Pentru scopuri speciale se folosesc etuve cu vid.

Etuvele sînt utilizate pentru uscarea diferitelor substanțe sau încălzirea materialelor sau obiectelor la temperaturi nu prea înalte.

Cuptorul electric este o instalație de încălzit care realizează temperaturi înalte (400—2 000 °C). Cele mai utilizate sînt cuptoarele electrice tubulare, cu rezistență, cuptoarele cu arc electric și cu vid. În figura 7 se redă o secțiune prin cuptorul electric tubular.

Scanned with OKEN Scanner

Partea componentă principală o constituie o *rezistență de încălzire* 2 sub formă de bandă, de sîrmă de crom-nichel, sau platină înfășurată pe un *tub de porțelan* nesmălțuit *1*.

Tubul de porțelan este fixat în centrul unui tub de șamotă cu diametrul mai mare, care se acoperă cu o foaie de azbest peste care se suprapune o manta metalică de fier sau aluminiu *3*. Stratul de aer dintre cele două tuburi are rol de izolator.

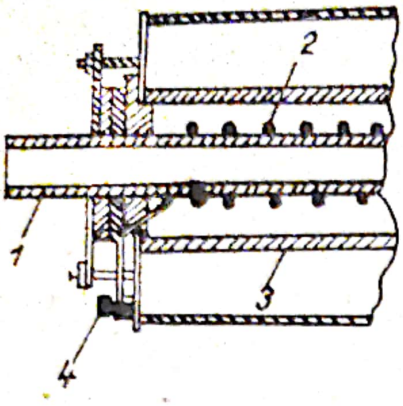


Fig. 7. Secțiune prin cuptorul electric tubular.

Cuptoarele electrice se conectează la rețea prin intermediul unui reostat *4*.

La începutul încălzirii, rezistența cuptorului are o valoare mică ceea ce atrage, în cazul conectării la rețea în absența unui reostat, arderea siguranțelor sau chiar a rezistenței cuptorului, din cauza suprasolicitării rețelei. Concomitent cu creșterea temperaturii rezistenței bobinate, va crește și valoarea rezistenței, permițînd micșorarea treptată a rezistenței reostatului. Reostatul permite și reglarea temperaturii cuptorului.

În cazul în care este necesar să se atingă temperaturi înalte (1 500—2 000 °C), rezistența de încălzire se confecționează din wolfram sau molibden și se iau măsuri de protejare a înfășurării contra oxidării, creîndu-se o atmosferă de vapori de alcool metilic în jurul înfășurării, sau introducîndu-se cuptorul într-o incintă vidată. Există și cuptoare speciale care funcționează în vid ; ele servesc la distilarea unor substanțe, topirea zonală, sinteza chimică din substanțe cu o puritate avansată.

Termostatul este un aparat mult folosit în laborator, destinat menținerii unei temperaturi constante într-un volum închis care conține un fluid.

Pentru a se atinge o precizie mare a măsurării și reglării temperaturii, termostatele conțin dispozitive de termoreglare și măsurare cu exactitate a temperaturii, denumite *termoregulatoare*. Termostatele pot fi încălzite din interior cu ajutorul unor rezistențe electrice sau din exterior, prin folosirea unei flăcări cu gaz sau plite electrice.

Ele pot fi de două feluri : cu aer sau cu lichid.

Termostatele cu aer pot fi încălzite cu lămpi (becuri) electrice. În scopul uniformizării temperaturii, în aceste termostate se folosesc ventilatoare sau suflante.

Termostatele cu lichid sînt formate dintr-un recipient umplut cu apă distilată, glicerină sau ulei, în funcție de temperatura care se reglează (—20 °C pînă la 250 °C) și o rezistență electrică cuplată cu un termoregulator. Pentru a se asigura uniformizarea încălzirii se folosesc agitatoare electromagnetice sau agitatoare cu elice, acționate de un motor mic.

T e r m o s t a t e l e H ö p p l e r, sînt termostatele cu lichid dintre cele mai frecvent utilizate în laboratoarele de chimie și fizică, realizînd o termostatare cu o precizie de ±0,04 °C. Uniformizarea temperaturii lichidului se realizează cu un agitator acționat de un motor care are și rolul de a pompa lichidul în alt recipient în care se face termostatarea.

T e r m o s t a t e l e c u t a m p o n permit asigurarea celor mai precise termostatări (variații de temperatură de ±0,01 °C sau ±0,005 °C). În

Scanned with OKEN Scanner

aceste aparate, vasul cu lichidul de termostatat este introdus într-un recipient prin care circulă apă termostatată de un alt termostat.

Băile cu lichide (apă, ulei, topituri de săruri), **cu nisip** sau **cu aer** se folosesc pentru încălzirea probelor.

Băile de apă pot fi simple, sau prevăzute cu un sistem de prea plin pentru menținerea constantă a nivelului lichidului ; ele permit încălzirea pînă la 98 °C, fiind folosite la evaporarea unor soluții.

Băile de nisip permit încălzirea peste 100 °C și servesc la efectuarea operațiilor de evaporare, concentrare și evaporare la sec.

Pentru încălziri la temperaturi fixe se pot folosi băi cu ulei, cu glicerină, cu soluții sau topituri de săruri. Încălzirea tuturor acestor băi se realizează cu becuri de gaz sau cu rezistențe electrice.

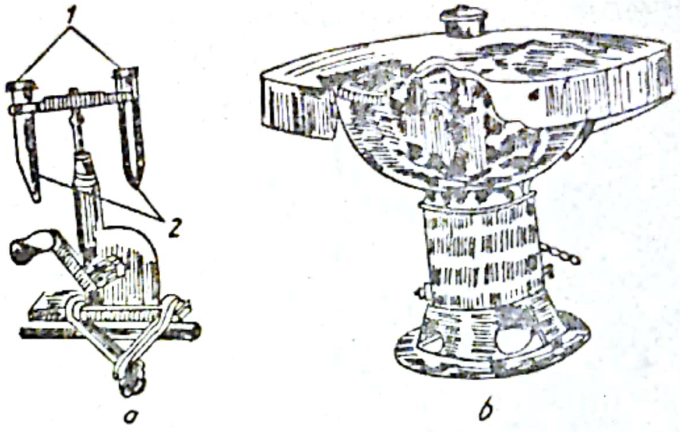


Fig. 8. Centrifuge :
a — centrifugă de mînă; *b* — centrifugă mecanică.

Centrifuga servește la separarea particulelor solide care intră în componența unor emulsii sau suspensii fine de lichidul cu care sînt amestecate. Separarea se bazează pe forța centrifugă care se dezvoltă diferit pentru fiecare particulă, în funcție de masa ei prin rotirea cu cîteva mii de rotații pe minut.

În mod curent în laboratoarele didactice se folosesc centrifuga de mînă și diverse tipuri de centrifuge mecanice, care permit lucrul cu mai multe eprubete (fiole) concomitent (fig. 8).

Balanța este instrumentul principal din laborator cu ajutorul căruia se măsoară masa substanțelor chimice. Se poate folosi și la stabilirea valorilor numerice ale anumitor constante ale unei substanțe (masa echivalentă, masă atomică și moleculară etc.). *Operația de măsurare a masei se numește cîntărire.*

Exactitatea rezultatelor obținute la efectuarea experiențelor chimice, și anume la determinările cantitative depinde de precizia cîntăririi. În laboratoarele de chimie se folosesc balanțe de diferite precizii : balanțe cu o precizie de 10 mg, numite *balanțe tehnice* și balanțe cu o precizie de 0,1 mg, numite *balanțe analitice*. Unele laboratoare sînt dotate și cu *microbalanțe*. Acestea permit cîntăriri de ordinul 0,0001 mg (10^{-7} g).

Balanța tehnică (fig. 9) este montată pe un suport deschis (masa balanței) prevăzut cu șuruburi speciale 7, pentru instalarea balanței în poziție orizontală folosindu-se firul cu plumb *6* fixat de tija *1*. În suportul balanței este fixat închizătorul *2*, care atunci cînd este rotit spre dreapta se află pe poziția *„deschis“*, iar cînd este rotit spre stînga se află pe poziția *„închis“*, poziție în care talerele balanței sînt blocate și nu se poate cîntări. La partea superioară a tijei *1* este fixată pîrghia *8* de capetele căreia sînt atîrnate talerele balanței *3*.

La extremitățile aceleiași pîrghii sînt plasate șuruburile *9* cu ajutorul cărora se echilibrează talerele goale ale balanței.

Balanța odată instalată nu trebuie să fie mutată sau deplasată de la locul ei.

Scanned with OKEN Scanner

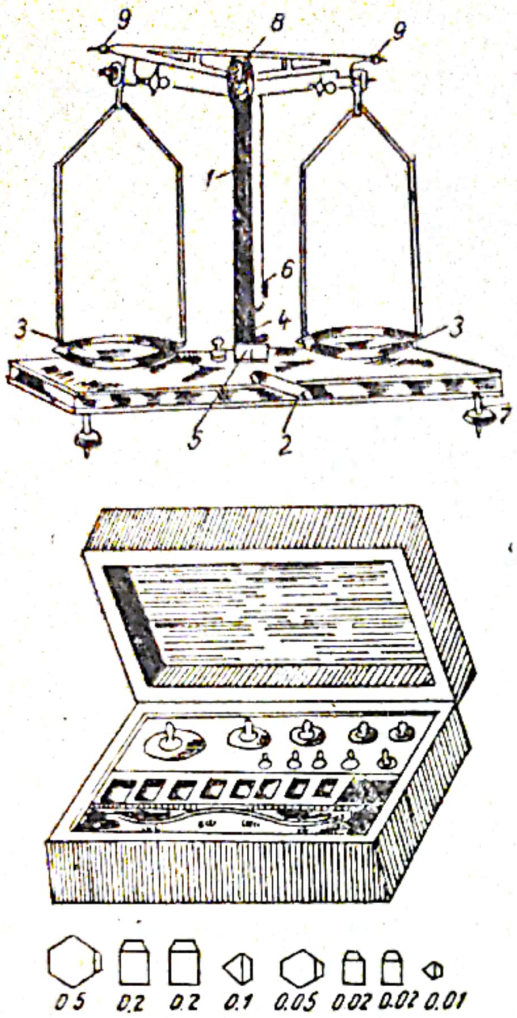


Fig. 9. Balanța tehnică și cutie cu greutăți.

Înainte de folosire, balanța trebuie verificată. Pentru aceasta se aduce în stare de funcționare, rotind încet închizătorul *2* spre dreapta; pîrghia *8* coboară cu muchia cuțitului central pe suport și începe să oscileze împreună cu talerele *3*, care sînt suspendate de cuțitele laterale ale pîrghiei. Dacă acul indicator *4* deviază de la diviziunea centrală a scării *5*, cu același număr de diviziuni în ambele sensuri, sau numai cu una două diviziuni mai mult într-o parte decît în cealaltă, balanța poate fi considerată exactă. După terminarea verificării balanța este adusă în starea de repaus prin rotirea închizătorului *2* la stînga.

Reguli de cîntărire la balanța tehnică. Așezarea și ridicarea obiectelor care trebuie să fie cîntărite, precum și a maselor etalonate pe talere, se face numai cînd balanța este închisă.

Pe balanța tehnică, substanțele solide se cîntăresc pe sticle de ceas, în fiole de cîntărire sau în creuzete.

Lichidele se cîntăresc în fiole de cîntărire sau în pahare de laborator.

Creuzetele sau capsulele încălzite trebuie lăsate să se răcească (circa 30 min) în exsicator, înainte de cîntărire, pînă ce ajung la temperatura camerei.

Obiectul de cîntărit se plasează pe talerul stîng, iar pe talerul drept se așază, cu penseta, o masă etalonată care corespunde aproximativ masei obiectului de cîntărit. Dacă masa etalonată așezată pe talerul din dreapta este prea mare, se înlocuiește cu următoarea în ordinea descrescătoare a maselor și se continuă în acest mod pînă se stabilește echilibrul (momentul în care acul indicator oscilează cu același număr de diviziuni în stînga și dreapta diviziunii centrale).

Se calculează masa totală a obiectului cîntărit, adunînd separat gramele, decigramele și centigramele. Masa obiectelor cîntărite se trec în caietul de laborator cu o precizie de 10 mg (0,01 g).

Deci, numărul zecimalelor așezate după virgulă este egal cu numărul zecimalelor care dau precizia balanței.

Pentru experiență, cîntăririle se fac cu aceeași balanță și cu aceeași cutie cu mase etalonate.

Balanța trebuie păstrată în condiții de curățenie perfectă.

Manevrarea butonului închizător trebuie făcută încet pentru a se evita mișcările bruște care conduc la dereglarea balanței.

Substanțele corosive și volatile se cîntăresc numai în vase închise etanș (fiole cu capac șlefuite).

Scanned with OKEN Scanner

Camera balanțelor trebuie să fie izolată și lipsită de vibrații, să aibă o temperatură constantă și să fie bine luminată.

Balanța analitică se folosește în laboratoarele de chimie analitică cantitativă. Precizia balanței analitice este de 0,1 mg (0,0001 g).

Elementul principal de construcție al balanței analitice îl constituie o pîrghie cu două brațe egale și scurte. Balanța poate fi echipată și cu un amortizor care are rolul ca după un număr mic de oscilații acul indicator să se oprească în fața unei diviziuni a scalei.

Schema de principiu a unei balanțe analitice cu amortizor este dată în figura 10.

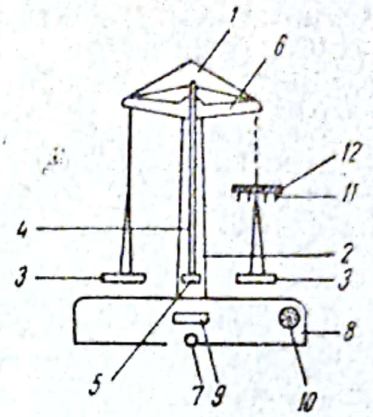


Fig. 10. Balanța analitică cu amortizor.

Pîrghia cu brațe egale și scurte *1* este așezată la partea superioară a tijei *2* cu ajutorul unei prisme triunghiulare de agat sau corindon (cuțit), prin intermediul unei plăcuțe confecționată din același material.

La extremitățile pîrghiei *1*, la distanțe egale de cuțitul central, se găsesc alte două prisme confecționate tot din agat sau corindon pe care se sprijină prin intermediul a două plăcuțe cele două furci (cercei), de care sînt suspendate cele două talere *3*. Aceste cuțite terminale, cît și cuțitul central trebuie să aibă muchiile bine ascuțite și să fie toate trei situate în același plan.

De gradul de ascuțire al muchiilor cuțitelor depinde precizia cîntăririi.

Deoarece sensibilitatea unei balanțe este cu atît mai mare cu cît talerele și pîrghia balanței sînt mai ușoare, precum și obiectul cîntărit, pîrghia se confecționează sub forma de grindă dintr-un material ușor dar rezistent. În centrul pîrghiei este fixat un ac indicator *4*, care permite să se observe cele mai mici oscilații ale pîrghiei în timpul cîntăririi. În același scop (pentru o observare mai bună) se folosește și o scală gradată *5* situată la partea inferioară a balanței.

Pentru ca balanța să aibă o stabilitate cît mai mare, trebuie ca centrul ei de greutate să fie cît mai aproape de punctul de sprijin.

Atît cuțitele cît și plăcuțele balanței se uzează pe măsură ce aceasta este folosită.

Pentru a preveni uzura prematură a balanței, care atrage după sine și scăderea exactității cîntăririlor, balanța este echipată întodeauna cu un dispozitiv de oprire *6*, prin intermediul căruia pîrghia balanței este ridicată și trecută în stare de repaus. În repaus, muchiile prismelor nu mai ating plăcuțele. Dispozitivul de oprire este pus în funcțiune cu ajutorul butonului *7*. Acest buton este plasat sub placa suport a balanței *8* sau lateral și are forma unei rotițe sau a unui disc.

Pentru mărirea imaginii scalei se folosește un sistem optic *9*, care proiectează scala mărită pe un ecran de sticlă mată.

Butonul *10* servește la așezarea maselor etalonate în formă de inele *11* pe o bară de susținere *12*.

Balanța analitică se află într-o cutie de configurație cilindrică sau paralelipipedică prevăzută cu geamuri care se pot închide și deschide în scopul efectuării cîntăririlor.

Scanned with OKEN Scanner

În timpul folosirii balanței analitice trebuie luate, în principiu, aceleași măsuri de prevedere și respectate aceleași reguli de cîntărire ca la balanța tehnică cu deosebirea că trebuie respectate cu mult mai multă strictețe, dată fiind *fiabilitatea* * mai scăzută a balanței analitice.

Agitatorul magnetic. Agitatoarele sînt aparate cu ajutorul cărora se realizează operația de *agitare*.

Agitarea este operația prin care se realizează amestecarea a două fluide sau a lichidelor cu solide, în condițiile unei viscozități scăzute. În laboratoarele de chimie se găsesc numeroase tipuri de agitatoare ; unul din tipurile frecvent folosite este *agitatorul magnetic* (fig. 11).

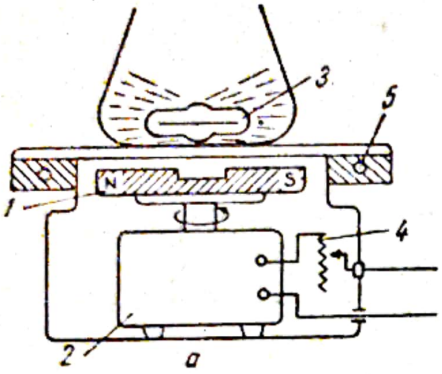


Fig. 11. Agitatorul magnetic.

Principiul funcționării acestui agitator constă în rotirea unei piese magnetice introdusă în vasul de lucru, cu ajutorul unui cîmp magnetic rotitor, din exteriorul vasului în care se realizează experiența. Cîmpul magnetic rotitor poate fi realizat cu ajutorul unui magnet permanent *1*, care este pus în mișcare (de rotație) cu ajutorul unui motor electric de putere mică și cu turație variabilă *2*. Piesa magnetică *3* de diferite dimensiuni (lungime între 1—5 cm, diametru 3—10 mm), capsulată într-un înveliș de polietilenă, sticlă etc., se rotește urmînd mișcarea magnetului *1*, atunci cînd vasul de lucru este centrat perfect.

Folosirea agitatorului magnetic conferă următoarele avantaje :

— deoarece piesa magnetică are dimensiuni foarte mici, se pot folosi vase de lucru sau chiar baloane cu deschideri foarte mici ;

— în cazul folosirii piesei magnetice în baloane, pentru sinteze organice, nu se blochează nici unul din gîturi pentru montarea unor amestecătoare speciale ;

— se poate realiza agitarea în vase de vid sau sub presiune ;

— se poate regla turația piesei magnetice pînă la 1 500 ture pe minut prin reglarea turației magnetului *1* ;

— odată cu agitarea se poate realiza și o încălzire a vasului de reacție pînă la o temperatură de aproximativ 400 °C, cu ajutorul rezistenței electrice *5*, care este reglabilă.

B. USTENSILE DE LABORATOR

Pentru efectuarea diferitelor experiențe și analize, în laboratoarele de chimie sînt necesare diverse vase și ustensile care sînt confecționate din sticlă, porțelan, cuarț, lemn, metal și alte materiale.

* siguranța în funcționare a balanței.

Scanned with OKEN Scanner

Sticla constituie materialul cel mai important din care se execută vasele și ustensilele de laborator. În acest scop se folosesc sticle speciale, care să prezinte o rezistență termică bună, un coeficient de dilatare relativ scăzut și o rezistență chimică mare. Deși sticla rezistentă la căldură (Pyrex) este supusă acțiunii diferitelor soluții în mai mică măsură decît sticla ordinară, chiar și acest tip de sticlă poate fi atacată de apă și soluții, în special la cald. Soluțiile alcaline au cel mai puternic efect asupra sticlei ; soluțiile acide (cu excepția celor care conțin acid fluorhidric) au față de sticlă o acțiune distructivă mai slabă chiar decît apa pură.

Cînd un vas de sticlă este supus încălzirii, este necesar să se evite schimbările bruște de temperatură și încălzirea neuniformă a diferitelor părți ale vasului.

Ustensile din sticlă.

Eprubetele sînt vase cu forma cilindrică și fundul rotund ; de cele mai multe ori sînt confecționate din sticlă ordinară.

Paharele drepte (model Berzelius) cu cioc sau fără cioc sînt folosite în cele mai diverse operații de laborator, avînd capacități cuprinse între 25 ml și 3 000 ml. Pot avea formă joasă sau formă înaltă.

Paharele conice (model Erlenmayer) sînt frecvent utilizate în analiza volumetrică la efectuarea titrărilor și în alte operații. Capacitățile limită sînt 25—5 000 cm^3.

Baloanele cu fund plat și rotund sînt părți componente ale instalațiilor de distilare, avînd capacități cuprinse între 50 și 5 000 cm^3.

Stropitorul (piseta) este un balon de sticlă cu fundul plat care servește la efectuarea spălărilor cu apă distilată, a precipitatelor, vaselor în care s-a efectuat precipitarea etc.

Baloanele rotunde cu tub lateral (model Würtz) (fig. 12) sînt folosite pentru distilarea lichidelor. Cînd distilarea se efectuează în vid, se utilizează baloane *Claisen*, cu gîtul lateral ramificat.

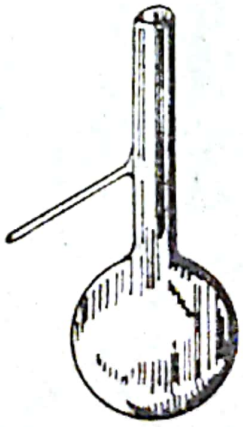


Fig. 12. Balon Würtz.

Refrigerentele sînt componente ale instalațiilor de distilare, de reflux etc., avînd rolul de a condensa vaporii formați, prin fierberea unui lichid. Tipurile cele mai frecvent folosite în laborator (refrigerentul Liebig, refrigerentul cu bule, refrigerentul cu spirală) sînt formate din două manșoane de sticlă concentrice între care circulă apa de răcire.

Baloanele Kjeldahl servesc la dezagregarea substanțelor în analiza calitativă și cantitativă organică.

Baghetele sînt vergele de sticlă cu diametrul de 3—4 mm și lungimi variabile ; se rotunjesc la capete prin topire în flacără.

Sticlele de ceas servesc pentru acoperirea paharelor și cristalizoarelor.

Pîlniile de filtrare (fig. 13), au unghiul de deschidere de 60° și tubul de scurgere lung sau scurt. Pentru filtrările rapide se folosesc pîlniile cantitative care au coada alungită și o gîtuitură mai jos de vîrful conului.

Pîlniile de separere (fig. 14) sînt pîlnii cu robinet prevăzute cu dop rodat care servesc la separarea a două lichide nemiscibile, cu densități diferite.

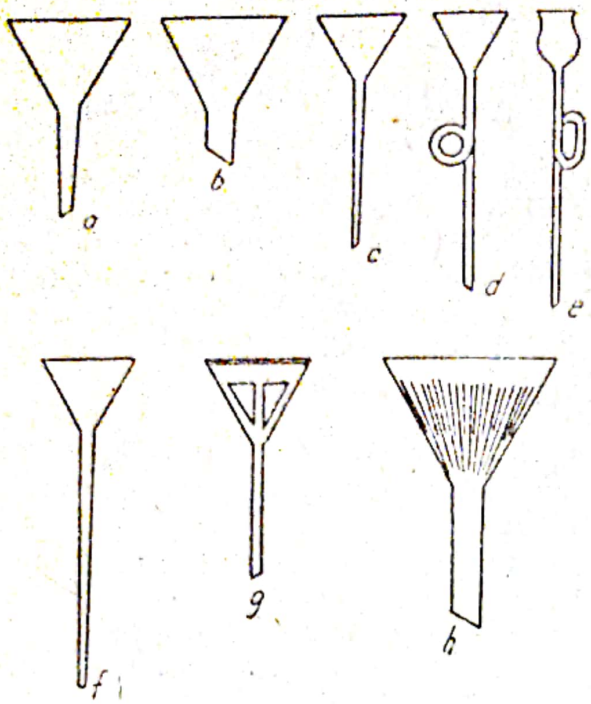


Fig. 13. Pîlnii de filtrare.

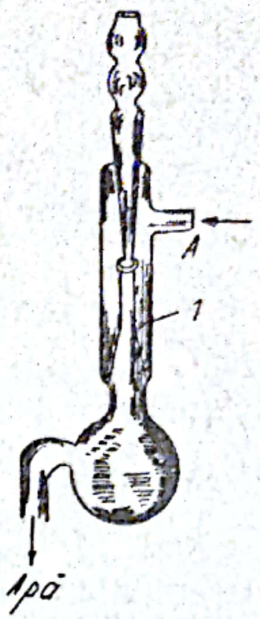


Fig. 15. Trompa de vid.

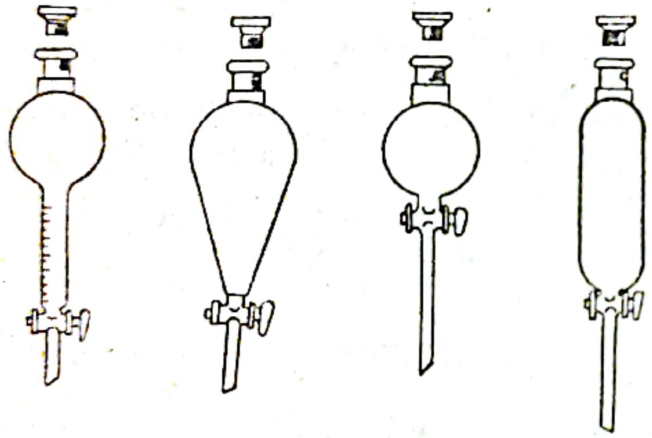


Fig. 14. Pîlnii de separare.

Fig. 16. Vasul de trompă.

Fiolele de cîntărire prevăzute cu dop șlefuit, servesc pentru cîntărirea cu precizie a substanțelor. Pot avea forma joasă sau forma înaltă, cele de formă joasă fiind folosite și pentru uscarea unor substanțe, datorită suprafeței lor mari de evaporare.

Cristalizoarele sînt vase de sticlă rotunde cu pereți drepți sau oblici, care se folosesc la concentrarea soluțiilor, de obicei prin încălzire pe baia de apă.

Trompa de vid (fig. 15), din sticlă sau metal, dă posibilitatea creării unui vid nu prea avansat, pentru filtrări rapide sau distilări în vid, cu ajutorul curentului de apă de la robinet.

Vasul de trompă (fig. 16) este un balon Erlenmayer, executat din sticlă groasă ; are un tub lateral care se adaptează la trompa de apă sau la pompa de vid cu ajutorul unui tub de cauciuc. Servește la efectuarea operațiilor de filtrare.

Scanned with OKEN Scanner

Exsicatoarele (fig. 17) sînt vase de sticlă prevăzute cu un capac rodat, care servesc la păstrarea substanţelor în absenţa umidităţii. În partea inferioară a exsicatorului se introduce o substanţă deshidratantă, care are rolul de a asigura în interior o atmosferă perfect uscată. În mod obişnuit se folosesc ca deshidratanţi, *clorura de calciu granulată* sau *acidul sulfuric concentrat*.

Substanţele care cedează uşor amoniac se usucă pe *hidroxid de sodiu* (sodă caustică) sau *calce sodată* (amestec de sodă caustică şi var nestins).

Uneori, uscarea se face în exsicatoare prevăzute cu tuburi laterale care permit crearea vidului în interior. După obţinerea vidului cu ajutorul unei trompe de apă, se închide robinetul exsicatorului, se întrerupe legătura cu trompa şi apoi se închide apa. Dacă se opreşte mai întîi apa, aceasta va pătrunde în exsicator.

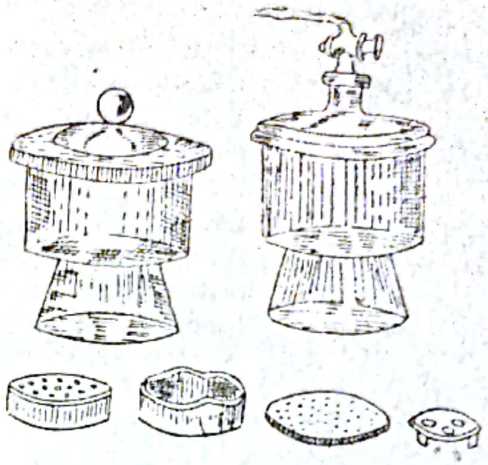


Fig. 17. Exsicatoare

Cilindrii gradaţi sînt vase de formă cilindrică, gradate în centimetri cubi şi fracţiuni de centimetri cubi, care sînt prevăzute sau nu cu dop rodat. Etalonarea se efectuează, de obicei, la temperatura de 20 °C.

Măsurarea volumelor cu cilindrii gradaţi se face cu o precizie relativ mică.

Pipetele sînt tuburi alungite de sticlă simple sau gradate. Pipetele normale sau cu bulă, au capacităţi de 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100 cm^3, şi servesc pentru măsurarea volumelor sau la adăugarea în picătură a reactivilor Pentru a se lua cu pipeta un anumit volum, se introduce capătul ei efilat în lichid şi se aspiră. Se acoperă apoi repede cu degetul capătul opus al pipetei, se şterg pereţii ei exteriori, care au fost introduşi în lichid, cu o hîrtie de filtru şi se lasă să curgă lent lichidul, pînă ce marginea inferioară a meniscului ajunge tagentă la diviziunea care interesează.

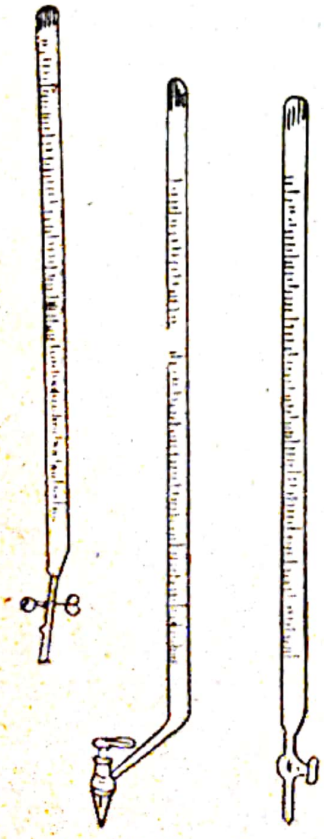


Fig. 18. Biurete.

Biuretele (fig. 18) sînt tuburi de sticlă lungi, gradate care servesc la măsurarea cu precizie a volumului de lichid scurs prin orificiul interior. Ele sînt prevăzute la partea inferioară cu un robinet de sticlă sau un tub de cauciuc cu clemă, în funcţie de natura reactivului cu care se umple biureta. Ultimele tipuri de biurete au robinetele din teflon, care nu trebuie unse.

De exemplu, trebuie să se ia în consideraţie că hidroxidul de sodiu atacă şi blochează robinetul de sticlă, iar iodul distruge cauciucul. Capacităţile uzuale ale biuretelor sînt de 10, 25, 50, 100 cm^3. Biuretele mai mici de 10 cm^3 şi anume de 1, 2, 3, 5 cm^3 sînt denumite m i c r o b i u r e t e.

Robinetul biuretelor se unge periodic cu o unsoare specială, după ce, în prealabil, s-a curăţat cu eter de resturile de unsoare veche. Operaţia se execută evitîndu-se pătrunderea unsorii în canalul robinetului şi deci înfundarea acestuia.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de folosire a biuretei este următorul : se umple biureta cu lichid puțin peste diviziunea zero, se așteaptă puțin și apoi, prin deschiderea robinetului, se aduce nivelul inferior al meniscului tangent la diviziunea zero. În continuare se dă drumul lichidului să curgă în vas, pînă la diviziunea dorită. Este recomandabil ca soluția să se scurgă încet, cu o viteză de 2—3 picături pe secundă, pentru a evita eroarea produsă de lichidul care aderă la pereții biuretei. În ultimul timp se folosesc biurete și pipete automate (mai ales în laboratoare chimice medicale).

Fig. 19. Balon cotat.

Citirea volumelor. În scopul citirii volumului lichidului din biuretă se așază ochiul tangențial la meniscul format de suprafața lichidului și pentru lichidele incolore se notează gradația corespunzătoare nivelului inferior al meniscului, iar pentru cele colorate, cea a nivelului superior. Pentru ușurarea citirii gradațiilor, unele biurete au o dungă roșie sau albastră, care apare îngustată în dreptul meniscului.

Baloanele cotate (fig. 19) sînt baloane cu gîtul lung și fundul plat, avînd o linie de reper care indică nivelul pînă la care trebuie umplute cu lichid. Sînt prevăzute cu dopuri din sticlă rodate care închid etanș balonul și nu permit ieșirea conținutului în timpul agitării. Baloanele cotate servesc la prepararea soluțiilor cu o concentrație exactă.

Termometrele sînt instrumente care servesc la măsurarea temperaturii, cu o largă utilizare în laboratoarele de chimie.

Termometrele cu mercur sînt cele mai frecvent folosite pentru măsurarea temperaturilor care nu depășesc valorile de 250 °C ; în scopul prevenirii volatilizării mercurului din capilar se introduce în spațiul de deasupra mercurului azot sub presiune.

Pentru temperaturi joase se întrebuințează drept lichide termometrice toluenul pînă la —55 °C, alcoolul pînă la —63 °C și pentanul pînă la —130 °C.

2. USTENSILE DIN MATERIALE CERAMICE

Vasele din porțelan, sau alte materiale ceramice (capsule, creuzete etc.) pot fi încălzite la temperaturi relativ mari. Porțelanul este rezistent față de substanțele alcaline și alți reactivi chimici. Totuși, dacă substanțele conținute în capsule se topesc cu baze sau carbonați, capsulele sînt parțial atacate și soluția de analizat se contaminează.

Creuzetele de porțelan servesc la calcinarea precipitatelor în analiza gravimetrică.

Creuzetele filtrante de porțelan sînt asemănătoare cu cele simple, cu deosebirea că au partea inferioară confecționată dintr-o masă filtrantă. Se folosesc la filtrarea precipitatelor în analiza cantitativă.

Capsulele servesc în special la evaporări. Pot fi executate din cuarț, sticlă sau platină.

Mojarele (fig. 20) de diferite dimensiuni se folosesc la pulverizarea substanțelor solide.

Scanned with OKEN Scanner

Triunghiurile din șamotă sînt făcute din sîrmă acoperită cu șamotă și au rolul de a susține creuzetul în momentul calcinării.

Pîlnia Buchner (fig. 21) este confecționată din porțelan sau sticlă și are o placă perforată pe care se așază o rondelă de hîrtie de filtru ; servește la efectuarea filtrărilor în vid.

1) *Ustensile din lemn*

Cele mai importante ustensile din lemn sînt : stativele de eprubete, cleștii de eprubete, stativele pentru filtrare, stativele pentru uscatul sticlăriei de laborator.

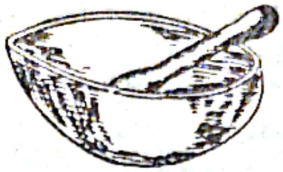


Fig. 20. Mojar cu pistil.

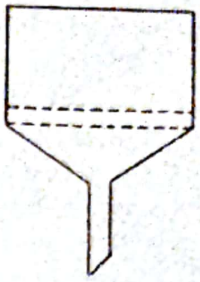


Fig. 21. Pîlnie Buchner.

2) *Ustensile din metal*

Mai frecvent se folosesc următoarele ustensile metalice :

— cuțite, foarfeci, pensete, pile, clești pentru creuzete, clești pentru eprubete, inele, cleme pentru baloane, refrigerente, biurete, mufe, stative, trepiede, site de azbest, creuzete din nichel sau platină pentru dezagregări, trompe de apă și perforatoare pentru dopuri.

3. MANIPULAREA ȘI PRELUCRAREA STICLEI ÎN LABORATOR

Manipularea sticlei. Pentru evitarea pierderilor este necesară o manipulare foarte atentă a aparaturii din sticlă, deosebit de fragilă, luîndu-se unele măsuri de precauție.

Clemele în care se prind vasele de sticlă trebuie prevăzute cu garnituri de plută sau de cauciuc, iar fixarea în cleme se face evitîndu-se o strîngere exagerată a șurubului.

Persoana care manipulează vasele de sticlă supuse încălzirii trebuie să cunoască rezistența termică pe care o prezintă acestea ; rezistența termică a sticlei este dependentă de tipul de sticlă, grosimea pereților și de forma vaselor.

Sticla de borosilicați (Jena, Duran) și sticla de cuarț au cea mai mare rezistență la temperaturi înalte și la variații de temperatură.

Încălzirea este suportată mai bine de vasele din sticlă cu pereți subțiri și de baloanele cu fund rotund sau flacoanele de formă conică, care pot fi puse în contact direct cu flacăra.

Durata de folosință a sticlăriei de laborator este dependentă și de efectuarea unei prelucrări corecte a sticlei evitîndu-se apariția tensiunilor interne cauzate de răcirea bruscă a piesei după confecționare.

Este foarte util ca într-un laborator să se poată face unele lucrări mărunte de sticlărie, în scopul reparării unor vase crăpate, executării unor tuburi din sticlă, care se intercalează între diferitele părți ale aparatelor cu care se lucrează, efectuării sudurilor.

Pentru principalele lucrări de sticlărie este necesară o flacără suficient de caldă și reglabilă, care să încălzească sticla pînă la îndoire.

Cel mai convenabil bec care permite încălzirea optimă a unui tub de sticlă este *suflătorul* în care se injectează aer, existînd posibilitatea re-

Scanned with OKEN Scanner

glării independente a gazului și aerului. În funcție de cantitatea de aer pe care o primește, suflătorul dă o flacără albastră cu o temperatură moderată, sau o flacără vie oxidantă, care este cea mai caldă.

Flacăra mai puțin caldă, reducătoare care se obține cu un exces de aer, se folosește la răcirea treptată a sticlei care a fost topită, pentru evitarea spargerii.

Tuburile din sticlă care vor fi prelucrate se vor spăla în prealabil cu un amestec sulfocromic, se clătesc bine cu multă apă și apoi se usucă.

Tăierea sticlei. Pentru a se tăia un tub sau o baghetă de sticlă se folosește *cuțitul special pentru sticlă*, care este confecționat din oțel cu wolfram. Tuburile mai subțiri, de exemplu capilarele se pot tăia și cu *pile metalice triunghiulare*.

Tăierea tuburilor cu diametrul de 8—10 mm se realizează prin efectuarea unei crestături (zgîrieturi) prin frecarea muchiei cuțitului sau pilei perpendicular pe axa tubului (baghetei). Se apucă apoi tubul cu amîndouă mîinile de o parte și de alta a zgîrieturii și se trage încet pentru a se despărți cele două bucăți.

Tuburile cu un diametru mai mare se taie prin aplicarea unui vîrf de baghetă înroșită la flacără sau a unei sîrme adusă la incandescență pe zgîrietura făcută similar tuburilor cu diametrul mic.

Plăcile de sticlă se taie cu ajutorul unui *diamant de sticlărie*, prin zgîriere.

Rotunjirea marginilor unui tub. Deoarece tuburile de sticlă sau baghetele prezintă după ce au fost tăiate, margini tăioase, se face rotunjirea acestora prin topirea locului unde s-a produs tăietura.

Aceasta se realizează prin introducerea capătului tubului în flacăra luminoasă a unui bec de gaz și se menține încălzirea pînă cînd marginile s-au rotunjit prin topire.

În continuare, se scoate tubul din flacără și se așează pe o placă de azbest pînă la răcire.

Îndoirea unui tub de sticlă. Tuburile cu diametru mai mic se îndoiesc fără dificultate prin încălzirea uniformă a tubului pe toată lungimea curburii care se va face, și îndoirea propriu-zisă pînă la unghiul dorit se perfectează în afara flăcării.

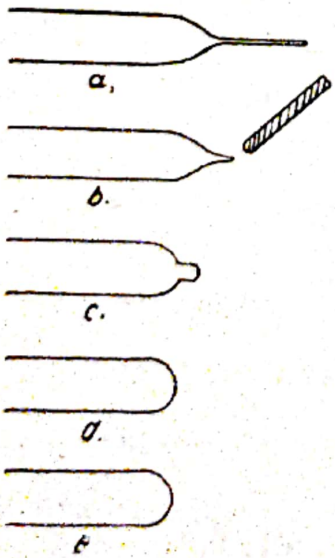


Fig. 22. Închiderea unui tub.

Încălzirea trebuie să se facă corect, deoarece dacă se înmoaie tubul prea mult, sticla se deformează, iar dacă se înmoaie prea puțin, tubul se sparge ușor.

Închiderea unui tub. În scopul închiderii unui tub de sticlă printr-un fund rotund, de exemplu pentru confecționarea unei eprubete, este necesar să se parcurgă mai multe etape (fig. 22) :

— se trag tuburile în flacără puternică pentru obținerea unei îngustări.

— se încălzesc din nou la o flacără mică și se îndepărtează excesul de masă sticloasă cu ajutorul unei vergele.

— se reîncălzește capătul închis al tubului și se suflă, avînd grijă ca fundul să nu fie mai gros decît restul tubului.

Scanned with OKEN Scanner

Lipirea a două tuburi cap la cap. Pentru efectuarea unei suduri trebuie ca sticla să se reîncălzească pe o suprafață mare și să se mențină caldă pe toată durata lucrului, pentru a nu se sparge.

Există posibilitatea sudării numai pentru tuburile de sticlă care au același coeficient de dilatație termică ; în caz contrar, după răcire tuburile se desprind.

Pentru a se suda două tuburi din același material și cu același diametru se procedează astfel :

— se introduce în flacără cîte un capăt al tuburilor care urmează să fie sudate, și se încălzesc pînă la roșu-alb.

— unul din tuburi se astupă la celălalt capăt cu un dop de cauciuc sau de plută.

— după ce capetele tuburilor s-au înmuiat și au început să se îngusteze, se scot din flacără, se lipesc unul de celălalt, se apasă ușor. În timpul operației de îmbinare ambele tuburi se rotesc uniform.

— se suflă pentru egalizarea diametrului sticlei.

Confecționarea tuburilor în formă de T. Pentru a confecționa un tub în formă de T se închid mai întîi la unul din capete două tuburi cu ajutorul unor dopuri, sau prin efilarea extremităților.

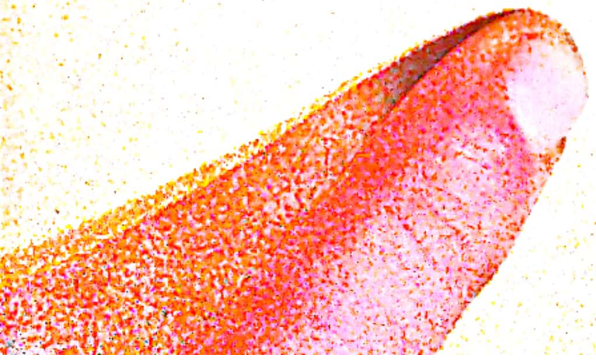
Se încălzește cu vîrful unei flăcări latura unuia din tuburi în locul unde urmează să se facă sudarea.

După ce sticla s-a înmuiat suficient în acel loc, se scoate puțin din flacără și se suflă, formîndu-se o mică prelungitură. Se încălzește în continuare extremitatea acestei prelungituri și se suflă a doua oară, pînă se formează o bulă cu pereți subțiri care se taie cu cuțitul. Orificiul format se încălzește la roșu, concomitent cu capătul celui de-al doilea tub care urmează să fie sudat.

Printr-o apăsare ușoară se sudează capătul tubului de marginile orificiului și apoi se suflă.

Confecționarea tubului capilar necesar pentru distilările în vid. Se încălzește un tub de sticlă cu diametrul de 5—6 mm și cu o lungime corespunzătoare balonului la care se va adapta. Încălzirea se face prin rotirea continuă în flacără a tubului ținut orizontal. Sticla se înmoaie și în momentul în care diametrul tubului s-a micșorat mult, se scoate din flacără și se trage o alungire.

Tubul se încălzește în continuare în flacără și se trage din nou o alungire mai subțire. Se răcește și se taie capilara astfel încît să se obțină lungimea dorită.



Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3

REACTIVI CHIMICI

A. GENERALITĂȚI

1. CLASIFICARE

În afara aparatelor, ustensilelor și sticlăriei de laborator, pentru efectuarea experiențelor (analize, sinteze chimice etc.) în laboratorul de chimie sînt necesare substanțele chimice, denumite în mod curent reactivi chimici.

Reactivii chimici pot fi clasificați după mai multe criterii, și anume :

a) puritate ;
b) stare de agregare ;
c) proprietăți fizico-chimice ;
d) natura chimică.

În funcție de puritate, conform STAS-ului, se deosebesc trei clase :

— Reactivii *chimici puri* sau „purisim“ *, care conțin în compoziția lor diverse impurități în cantități mai mici sau cel mult pînă la 0,01%.

— Reactivi *pentru analiză*, denumiți și „puris“ ** care conțin în compoziția lor impurități pînă la 0,2%.

— Reactivi *tehnici*, care nu au un grad de puritate foarte avansat, dar trebuie să nu conțină impurități care să deranjeze experiențele în care sînt utilizați.

Astfel, dacă sulfatul de nichel tehnic se folosește într-o baie galvanică și conține cîteva procente de sulfat de sodiu sau de potasiu, aceste impurități nu afectează procesul de depunere al nichelului.

Dacă în locul ionilor de sodiu sau potasiu sînt prezenți ionii de cupru, aceștia se pot depune concomitent cu nichelul, perturbînd depunerea metalică.

Necesitatea purității reactivilor va fi pusă în evidență detaliat într-unul din paragrafele următoare.

După starea de agregare, reactivii chimici pot fi :

— solizi (carbonat de amoniu, acetat de sodiu, hidroxid de potasiu, hidroxid de sodiu etc.).

— lichizi (apă, acid azotic, acid sulfuric, acid acetic etc.).

---

* termen latinesc care se traduce prin „foarte curat“.
** termen latinesc care se traduce prin „curat“.

Scanned with OKEN Scanner

— gazoși (acid clorhidric, amoniac, bioxid de carbon, bioxid de sulf etc.).

În funcție de proprietățile fizice și chimice, reactivii pot fi grupați în :

— indicatori chimici ;
— reactivi de precipitare ;
— reactivi de adsorbție ;
— reactivi care formează combinații complexe colorate.

Indicatorii chimici sînt substanțele care își modifică o proprietate fizică sau chimică, în funcție de concentrația unui ion sau de potențialul redox al soluției.

Astfel, indicatorii care își modifică culoarea în funcție de concentrația ionilor de hidrogen se numesc *indicatori de pH* sau de *neutralizare.* De exemplu, metilorajul este roșu în mediu acid și galben în mediu bazic, roșu de metil este de asemenea roșu în mediu acid și galben în mediu bazic, iar fenolftaleina este incoloră în mediu acid și roșie în mediu bazic.

Substanțele care își modifică o proprietate observabilă, așa cum este culoarea, în funcție de potențialul de oxido-reducere al soluției, ca urmare a schimbării structurii datorită oxidării sau reducerii, se numesc *indicatori redox.* Un astfel de reactiv este difenilamina, care în mediu reducător este *incolor,* iar în mediu oxidant, *albastru.*

Reactivii de precipitare sînt acele substanțe care se adaugă soluțiilor unor săruri și formează cu ionii acestora combinații greu solubile, care se separă din soluție. Dacă peste soluția de azotat de plumb se va adăuga sulfură de amoniu, se va forma sulfura de plumb greu solubilă, conform reacției :

$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2S \longrightarrow PbS + 2\ NH_4NO_3$$

În această reacție, sulfura de amoniu este un reactiv de precipitare.

În cazul în care un reactiv precipită mai mulți ioni dintr-un amestec, acesta poartă numele de *reactiv de grupă.*

Astfel, dacă peste o soluție care conține sărurile : $Hg_2(NO_3)_2$, KNO_3, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ se adaugă o soluție de acid clorhidric diluat, vor avea loc reacțiile :

$$(Ag^+ + NO_3^-) + HCl \longrightarrow AgCl + HNO_3$$

$$(Hg_2^{2+} + 2\ NO_3^-) + 2\ HCl \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\ HNO_3$$

$$(Pb^{2+} + 2\ NO_3^-) + 2\ HCl \longrightarrow PbCl_2 + 2\ HNO_3,$$

în urma cărora se formează precipitatele de clorură de argint, clorură mercuroasă și clorură de plumb care se separă din soluție, iar acidul azotic format, KNO_3 și NH_4NO_3, rămîn în soluție. Deci, acidul clorhidric este un *reactiv de grupă.*

Carbonatul de amoniu, sulfura de amoniu, hidrogenul sulfurat, hidroxidul de amoniu sînt, de asemenea, reactivi de grupă.

Reactivii de adsorbție sînt acele substanțe chimice care au capacitatea de a fi adsorbite și de a-și modifica culoarea, fluorescența etc. Aceste modificări sînt folosite, de obicei, în scopuri analitice calitative sau cantitative.

De exemplu, soluția azotatului de magneziu după adăugarea reactivului galben-tiazol este galbenă. Dacă acestei soluții i se adaugă un hidroxid alcalin (NaOH), ionii de magneziu vor precipita sub formă de hidroxid de

Scanned with OKEN Scanner

magneziu [$Mg(OH)_2$] care va adsorbi galben-tiazolul colorîndu-se în roz. Pe această cale se poate identifica magneziul. Dacă între adsorbția și intensitatea culorii se stabilește o proporționalitate, se pot institui și metode de determinare cantitativă.

Reactivii care reacționează cu ionii metalici și formează *combinații complexe colorate* sînt întrebuințați pentru identificarea acestor ioni sau pentru dozarea lor.

Presupunînd că peste o soluție de clorură ferică se adaugă sulfocianură (rodanură) de potasiu, se produce reacția :

$$(Fe^{3+} + 3\,Cl^-) + 3\,KSCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3\,KCl,$$

în urma căreia rezultă sulfocianura ferică, care este colorată în roșu intens (numit și roșu sînge). Cu ajutorul acestei combinații complexe se pune în evidență prezența ionilor de Fe^{3+}.

Reacția dintre ionii Fe^{3+} și SCN^- se produce pînă în momentul în care ionul de fier trivalent este înconjurat de șase ioni de sulfocianură, cu condiția să se găsească în soluție cantitatea necesară de sulfocianură. Ionul complex care ia naștere poate fi reprezentat astfel :

$$[Fe(SCN)_6]^{3-}$$

În mod analog, ionii de Fe^{2+} și Fe^{3+} formează cu ionul CN^- combinațiile complexe : $[Fe(CN_6]^{4-}$ și respectiv $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Acești ioni complecși au culoarea galbenă.

În funcție de natura lor chimică, reactivii chimici pot fi anorganici sau organici.

2. PURITATEA ȘI STABILITATEA REACTIVILOR

Substanțele chimice care se folosesc drept reactivi trebuie să fie pure și stabile.

Puritatea reactivilor chimici are un caracter relativ, deoarece și cerințele practice de puritate ale acestora sînt diferite de la o întrebuințare la alta.

Astfel, apa de la robinet are o puritate satisfăcătoare pentru majoritatea lucrărilor din chimia organică, în timp ce pentru lucrările din domeniul chimiei analitice se utilizează apă distilată. Pentru lucrări speciale din domeniul chimiei analitice se întrebuințează apă bidistilată, tridistilată sau chiar deionizată.

Fiecare substanță chimică este preparată printr-un procedeu tehnologic, procedeu care conferă anumite caracteristici produsului care se obține. De exemplu, pentru fabricarea acidului sulfuric se obține mai întîi trioxidul de sulf (anhidrida sulfurică), folosind drept materie primă bioxidul de sulf, care se poate oxida prin procedeul „cu nitroză" sau prin procedeul „prin contact". În timp ce în procedeul „cu nitroză" se poate utiliza un bioxid de sulf, care conține pînă la 0,2% praf, prin procedeul „prin contact", bioxidul de sulf trebuie să nu conțină practic deloc granule de praf.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivii care au o puritate avansată (cei chimic puri și pentru analiză) sînt livrați împreună cu buletinul de analiză în care sînt menționate impuritățile pe care le conțin.

Dacă o experiență necesită un reactiv de o anumită puritate și în depozitul laboratorului nu se găsește decît un reactiv tehnic, se va proceda la *purificarea* acestuia.

Operația de purificare constă în îndepărtarea substanțelor străine care deranjează.

Stabilitatea reactivilor. În afara de puritate, substanțele care se folosesc drept reactivi trebuie să fie *stabile* în condițiile de lucru în care sînt folosite, adică să nu se carbonateze, să nu se reducă, să nu se oxideze, să nu absoarbă apă și să nu piardă eventual apa de cristalizare pe care o conțin.

În mod curent, după cum se știe reactivii se folosesc în soluție, (vezi paragraful următor).

Substanța care se dizolvă va trebui să fie suficient de stabilă în dizolvantul care se folosește.

În cazul soluțiilor apoase, dacă substanța dizolvată are un caracter bazic, de obicei cu CO_2 din aer se carbonatează. De exemplu, hidroxidul de sodiu formează cu bioxidul de carbon carbonatul acid de sodiu :

$$NaOH + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3$$

Din această cauză, apa în care se prepară soluția de hidroxid de sodiu trebuie decarbonatată (prin fierbere), iar soluția trebuie păstrată închisă etanș pentru a nu veni în contact cu bioxidul de carbon din aer.

Substanțele reducătoare sînt oxidate de oxigenul din aer sau de oxigenul dizolvat în apă.

B. SOLUȚII

Majoritatea reacțiilor chimice care sînt realizate în laboratoarele de chimie se produc cu reactivi chimici sub formă de soluții.

Soluțiile sînt amestecuri omogene formate din două sau mai multe substanțe care nu interacționează chimic și alcătuiesc o singură fază. Conform acestei definiții, există trei tipuri de soluții : *gazoase, lichide* și *solide.*

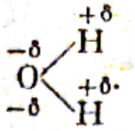
Soluțiile lichide pot fi soluții apoase, neapoase sau parțial apoase. Soluția are drept parte componentă dizolvantul (solventul) și una sau mai multe substanțe dizolvate (solvite).

Dizolvantul este substanța chimică care are capacitatea de a dizolva o altă substanță chimică.

Dizolvantul cel mai întrebuințat în chimie este *apa.* Moleculele apei sînt polare (dipoli), ceea ce înseamnă că în absența unui cîmp electric, centrul sarcinilor pozitive nu coincide cu centrul sarcinilor negative. Electronii comuni care alcătuiesc legăturile covalente din moleculă sînt mai apropiați de atomul de oxigen decît de cel de hidrogen. Aceasta are drept

Scanned with OKEN Scanner

consecință apariția unor sarcini electrice, numite reziduale $-2\,\delta$ la atomul de oxigen și $+\delta$ la fiecare atom de hidrogen



Cum molecula de apă nu este simetrică, poate fi reprezentată sub forma unui dipol.

Astfel, se explică posibilitatea de a dizolva o gamă foarte largă de substanțe. În apă se dizolvă electroliții (acizi, baze și săruri) obținîndu-se soluții în care aceste substanțe se găsesc sub formă de ioni.

De asemenea, apa dizolvă un număr însemnat de substanțe, atît organice cît și anorganice, care nu sînt ionice, de exemplu : alcoolul etilic, alcoolul metilic, glucoza, zahărul etc.

Cantitatea maximă dintr-o substanță care se dizolvă într-un anumit volum de dizolvant, la o temperatură determinată, reprezintă *solubilitatea* substanței. Solubilitățile substanțelor sînt diferite.

Există cazuri, în care solubilitatea este practic nelimitată ; dizolvantul se poate amesteca cu substanța dizolvată în orice proporție (ex. apa și alcoolul etilic).

Solubilitatea substanțelor se exprimă în grame/litru, în moli/litru sau în grame/100 g dizolvant (apă).

Acest din urmă mod de exprimare este mai frecvent în industrie.

1. CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR. MODURI DE EXPRIMARE

Concentrația reprezintă cantitatea de substanță dizolvată într-un anumit volum sau masă de soluție. Uneori cantitatea de substanță dizolvată se raportează la un anumit volum sau anumită masă de dizolvant.

În practică se utilizează mai multe moduri de exprimare a concentrației.

Concentrația procentuală de masă exprimă numărul de grame de substanță dizolvate în 100 g soluție. Astfel, o soluție apoasă de acid sulfuric 20% se prepară prin dizolvarea a 20 g H_2SO_4 în 80 g apă.

Concentrația procentuală de volum reprezintă numărul de centimetri cubi de substanță dizolvată în 100 cm^3 soluție. Acest mod de exprimare este mai frecvent întîlnit în cazul substanțelor chimice lichide sau gazoase care se supun dizolvării.

Concentrația ‰ (la mie) exprimă în unități de masă numărul de grame de substanță dizolvată în 1 000 g de soluție, iar în unități de volum reprezintă numărul de cm^3 de substanță dizolvată în 1 000 cm^3 de soluție.

Concentrația molară (molaritatea, m) exprimă numărul de molecule gram (moli) de substanță dizolvată în 1 000 cm^3 soluție.

Molaritatea unei soluții este egală cu raportul dintre masa de substanță G, exprimată în grame, conținută într-un litru de soluție și masa moleculară M a substanței dizolvate.

$$m = \frac{G}{M}\ [\text{mol} \cdot 1^{-1}]$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu : Care este molaritatea unei soluții care conține 0,6 g NaOH într-un litru de soluție ?

Deoarece masa moleculară a hidroxidului de sodiu este 40,00 g, molaritatea soluției va fi următoarea :

$$m = \frac{0,6}{40} = 0,015 \text{ mol} \cdot 1^{-1}$$

sau

$$m = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 1^{-1}$$

Concentrația molală exprimă numărul de molecule gram (moli) dintr-o substanță dizolvată în 1 000 g dizolvant.

Concentrația normală (normalitatea, n) reprezintă numărul de echivalenți gram dintr-o substanță, dizolvați într-un litru de soluție. În cazul în care soluția conține o cantitate de substanță cu mult mai mică decît un echivalent gram, pentru exprimarea normalității se folosește miliechivalentul gram.

Cunoscîndu-se cantitatea dintr-o substanță dizolvată într-un litru de soluție se poate calcula cu ușurință normalitatea acesteia :

$$n = \frac{G}{E} \quad [\text{echiv} \cdot 1^{-1}],$$

în care :

G este masa de substanță dizolvată într-un litru de soluție ;
E — echivalentul gram al soluției dizolvate.

$$\text{sau } n = \frac{G}{\frac{M}{q}}$$

în care :

G este masa de substanță dizolvată într-un litru de soluție ;
M — masa moleculară a substanței dizolvate ;
q — numărul la care trebuie împărțită masa moleculară pentru a obține valoarea echivalentului-gram al substanței dizolvate ; el reprezintă valența sau numărul de electroni sau de ioni oxidril, de ioni de hidrogen sau echivalentul acestora, cu care reacționează substanța considerată.

De exemplu, o soluție care conține 0,049 g H_2SO_4 la litru, va avea normalitate : $n = \frac{0,0490}{\frac{98,08}{2}}$ echiv $\cdot 1^{-1} = 10^{-3}$ echiv $\cdot 1^{-1}$, adică soluția este H_2SO_4 10^{-3} normală.

Concentrația normală a unei soluții, pe lîngă faptul că reprezintă numărul de echivalenți-gram din substanța dizolvată într-un litru de soluție, indică și numărul de echivalenți-gram din orice altă substanță care reacționează cu un litru de soluție cu aceeași normalitate.

Astfel, un litru dintr-o soluție de HCl 1n reacționează cu un litru de soluție de NaOH 1n. Același volum de HCl 1n poate reacționa cu 40 g NaOH care reprezintă masa unui echivalent gram de NaOH, care se poate afla în stare cristalină sau în orice volum de soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Titrul soluțiilor (T) exprimă numărul de grame de substanță dizolvată într-un centimetru cub de soluție :

$$T = \frac{G}{1\,000}\ [g/cm^3],$$

în care G este masa de substanță dizolvată în 1 000 cm^3 de soluție.

Astfel, dacă o soluție de azotat de argint conține 30 g $AgNO_3$ într-un litru de soluție, acesta are următorul titru :

$$T_{AgNO_3} = \frac{30}{1\,000} = 0{,}0300\ g/cm^3$$

2. PREPARAREA SOLUȚIILOR DE REACTIVI

Deoarece majoritatea proceselor chimice din laborator sau din industrie se produc în soluții, este necesar să se recurgă la cele mai convenabile procedee pentru prepararea soluțiilor.

Soluțiile cele mai frecvent întrebuințate sînt cele apoase, în care dizolvantul este apa distilată. Drept dizolvanți se mai utilizează alcoolul etilic, alcoolul metilic, benzenul și alții.

În mod curent o soluție se prepară prin simpla dizolvare a substanței ca atare în dizolvantul ales. Procesul de dizolvare poate fi grăbit, prin agitare mecanică sau prin încălzire.

Soluțiile de reactivi se prepară ținîndu-se seama de scopul în care vor fi folosite.

Astfel, soluțiile care trebuie să aibă o concentrație exactă se prepară din *substanțe etalon*, din substanțe chimic pure sau din substanțe pentru analize.

a. Substanțe etalon

Substanțele etalon sînt substanțele, din care, prin simpla cîntărire și dizolvare în balon cotat la volum cunoscut, se pot obține soluții cu titru cunoscut.

Substațele etalon servesc pe de o parte la prepararea unor soluții cu titru cunoscut, care se vor folosi în laborator (exemplu soluția de KIO_3, soluția de $KBrO_3$, soluția de $K_2Cr_2O_7$ etc.), iar pe de altă parte, pentru stabilirea titrului soluțiilor care se vor folosi ulterior pentru diferite determinări de exemplu : clorura de sodiu se folosește pentru determinarea titrului unei soluții de azotat de argint).

Pentru ca o substanță chimică să fie substanță etalon trebuie să îndeplinească anumite condiții, și anume :

— să fie suficient de pură ;

— să aibă o formulă bine definită și să fie stabilă în condițiile de lucru ;

— să fie stabilă în dizolvantul în care se folosește ;

— să se poată purifica ușor pentru a atinge cu ușurință gradul de puritate necesar.

Scanned with OKEN Scanner

Recipientele în care sînt livrate substanţele etalon, cît şi cele chimic pure sau pentru analiză au întotdeauna un buletin de analiză, în care sînt trecute denumirea impurităţilor existente şi proporţia lor în substanţa livrată.

Puritatea unei substanţe etalon poate fi verificată uşor în laborator cu ajutorul altei substanţe etalon verificate.

Astfel, pentru verificarea gradului de puritate al acidului oxalic recristalizat se va proceda în modul următor :

Se va lua o anumită cantitate de acid oxalic verificat, care se va titra cu o soluţie de permanganat de potasiu stabilizată. Reacţia care se va produce este următoarea :

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2C_2O_4 + 3\,H_2SO_4 \rightleftharpoons MnSO_4 + 10\,CO_2 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

Din stoechiometria acestei reacţii de oxido-reducere se stabileşte concentraţia echivalentă a soluţiei de permanganat de potasiu. Apoi, se cîntăreşte o probă din acidul oxalic recristalizat şi se titrează cu soluţia de permanganat de potasiu, a cărei normalitate s-a determinat mai înainte. Din consumul de permanganat de potasiu se stabileşte gradul de puritate al substanţei verificate.

Apă deionizată. În ultimul timp în laboratoarele de chimie se foloseşte din în ce mai frecvent apa deionizată în locul celei distilate. Apa deionizată se obţine prin trecerea apei de la robinet prin coloane cu răşini schimbătoare de cationi şi anioni.

Pe răşinile schimbătoare de ioni se reţin numai speciile chimice încărcate electric (electroliţii) în timp ce neelectroliţii şi substanţele coloidale nu sînt reţinute. Din această cauză de multe ori apa distilată este preferată apei deionizate.

Pentru a se obţine apă de puritate avansată se pot combina cele două probe : distilarea şi deionizarea. Odată preparată apa distilată, se poate trece la prepararea soluţiilor.

b. Amestecarea soluţiilor. Regula amestecurilor

Deoarece majoritatea proceselor tehnologice şi a celor din analiza chimică se realizează în soluţie este necesar să se recurgă la cele mai convenabile procedee pentru prepararea soluţiilor, de o anumită concentraţie.

Dacă unei soluţii i se adaugă o cantitate de dizolvant, concentraţia acesteia variază invers proporţional cu volumul de dizolvant adăugat. De exemplu, presupunînd că volumul unei soluţii se dublează prin adaos de dizolvant, concentraţia ei devine de două ori mai mică.

Cînd se amestecă două sau mai multe soluţii de concentraţii diferite, ale aceleiaşi substanţe, concentraţia soluţiei finale se va putea calcula cu **regula amestecurilor,** care este următoarea :

cantităţile de soluţii care se amestecă sînt invers proporţionale cu valorile absolute ale diferenţelor dintre concentraţiile lor şi concentraţia soluţiei finale obţinută după amestecare.

Expresia matematică a acestei reguli se poate deduce astfel : se consideră că se amestecă două soluţii A şi B pentru a obţine o soluţie C cu concentraţia intermediară. Concentraţiile soluţiilor iniţiale sînt a, şi respectiv b, iar a soluţiei rezultate, c.

Admiţînd că g_A şi g_B reprezintă cantităţile luate din soluţiile iniţiale A şi B, exprimate în grame (dacă concentraţiile sînt procentuale) sau în litri (dacă concentraţiile sînt molare sau normale) rezultă egalităţile :

$$a \cdot g_A + b \cdot g_B = c\,(g_A + g_B)$$

$$g_A\,(a-c) = g_B\,(c-b)$$

sau

$$\frac{g_A}{g_B} = \frac{c-b}{a-c}$$

Această proporţie reprezintă tocmai formularea matematică a regulii amestecurilor enunţată mai sus.

Pentru o rezolvare practică a expresiei se utilizează regula dreptunghiului. Se desenează un dreptunghi căruia i se trasează diagonalele. La intersecţia diagonalelor se plasează concentraţia soluţiei care trebuie obţinută, în vîrfurile din stînga se scriu concentraţiile soluţiilor iniţiale, astfel încît concentraţia mai mare să fie sus, iar concentraţia mai mică jos, iar în vîrfurile din dreapta se trec cantităţile de soluţii care trebuie amestecate. Acestea se află scăzînd, pe diagonală, din valorile mai mari pe cele mai mici.

Regula dreptunghiului se poate prezenta schematic astfel :

$$\begin{array}{ccc} a & \searrow & g_A \\ & c & \\ b & \nearrow & g_B \end{array} \qquad \text{unde :} \quad \begin{array}{l} g_A = c - b \\ g_B = a - c \\ \hline g_A + g_B = a - b \end{array}$$

De exemplu, pentru a se afla cîte grame de soluţie 40% şi 10% de acid sulfuric sînt necesare pentru a se obţine 500 cm^3 soluţie acid sulfuric 20% ($\rho = 1{,}14$ g/cm), conform regulii dreptunghiului,

$$\begin{array}{ccc} 40 & \searrow & g_A = 20 - 10 = 10 \\ & 20 & \\ 10 & \nearrow & g_B = 40 - 20 = 20 \end{array}$$

reiese că sînt necesare 10 g de soluţie 40% şi 20 g soluţie 10% pentru a se prepara 30 g soluţie 20%. În continuare, în scopul obţinerii a $500 \cdot 1{,}14 = 570$ g de soluţie H_2SO_4 20%, ţinînd seama că raportul este o parte H_2SO_4 40% la două părţi H_2SO_4 10%, se vor amesteca 190 g H_2SO_4 40% cu 360 g H_2SO_4 10%.

c. Lucrări practice

1) *Prepararea unei soluţii de NaCl 10%*

Pentru prepararea unei soluţii 10% se cîntăresc cîte 10 g clorură de sodiu pentru fiecare sută de grame de soluţie. Astfel, dacă se cere să se prepare 1 500 g soluţie de clorură de sodiu 10% se va face calculul folosind regula de trei simplă :

100 g soluţie . . . . . 10 g NaCl

1 500 g soluţie . . . . . x g NaCl

$$x = \frac{1\,500 \times 10}{100} = 150 \text{ g NaCl}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci, 150 g NaCl trebuie cîntărite și dizolvate în apă. Pentru a se calcula cantitatea de apă care trebuie adăugată se scade masa clorurii de sodiu, care trebuie dizolvată, din masa soluției și se obține :

$$1\,500 - 150 = 1\,350 \text{ g } H_2O \text{ distilată.}$$

Deci, 1 350 g apă distilată trebuie adăugate la cele 150 g NaCl pentru a obține o soluție de NaCl 10%.

Cum densitatea apei distilate este practic 1 g/cm^3, se pot lua 1 350 cm^3 apă distilată.

Uneori, în laboratorul de chimie, mai ales în cel cu profil de analize chimice trebuie preparate soluții de o anumită normalitate. În general, se prepară soluții de normalități aproximative, deoarece sînt mai ușor de preparat decît cele de normalitate exactă (obținute în mod curent din substanțe etalon, adesea livrate în „fixanale", „exactanale" etc.).

Dacă se prepară o soluție de o normalitate aproximativă este necesară cunoașterea factorului de trecere de la un volum dat din soluția de normalitate aproximativă, la soluția de normalitate exactă.

Se consideră o soluție de HCl, cu $T = 0{,}003945$, adică o soluție mai concentrată decît aceea cu concentrație 10^{-1}n care are titrul egal cu :

$$T = \frac{36{,}46}{10 \cdot 1\,000} = 0{,}003646 \text{ g/cm}^3$$

Dacă 0,003646 g HCl se află într-un cm^3 soluție de normalitate 10^{-1} exactă, 0,003945 g se vor afla în $\frac{0{,}003945}{0{,}003646} = 1{,}0820$ cm^3 soluție de normalitate 10^{-1}.

Acest număr, care arată corespondența dintre un cm^3 soluție aproximativ normală și o soluție exact normală, se numește *factor* și se notează cu *F*. *Factorul unei soluții este tocmai raportul dintre titrul real al soluției și titrul teoretic corespunzător unei normalități.*

$$F = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}}.$$

Exemplu. S-a preparat o soluție de NaOH cu $T_{real} = 0{,}004418$ (aproximativ 10^{-1}n, dar mai mare).

Titrul teoretic al unei soluții 10^{-1}n este 0,0040 g NaOH. Se consideră că la titrarea unei soluții de oxalat de sodiu cu soluție de $KMnO_4$ care are concentrația aproximativ egală cu 10^{-1}n și $F = 1{,}082$ s-au folosit 20,30 cm^3. Cei 20,30 cm^3 echivalează cu $20{,}30 \times 1{,}082 = 21{,}96$ cm^3 soluție $KMnO_4$, exact 10^{-1}n. Dar 1 000 cm^3 $KMnO_4$ exact 10^{-1}n vor reacționa cu 10^{-1} echivalenți-gram de $Na_2C_2O_4$, adică cu 6,6999 g oxalat de sodiu.

Deci, se poate calcula conținutul de oxalat de sodiu efectuîndu-se următorul calcul :

$$\frac{1{,}082 \cdot 20{,}3 \cdot 6{,}6999}{1\,000} = 0{,}1451 \text{ g } Na_2C_2O_4$$

În continuare se vor da exemple de stabilirea factorului unei soluții.

2) *Stabilirea factorului unei soluții de acid clorhidric aproximativ* 10^{-1}n

Se prepară mai întîi o soluție de o concentrație aproximativ egală cu 10^{-1} n, folosind acidul clorhidric concentrat care are $\rho = 1{,}19$ g/cm^3, urmînd ca apoi să se stabilească titrul real, și respectiv factorul. Acidul clor-

hidric concentrat are concentrația circa 37% și deci 1 cm^3 conține 0,44 g HCl. Pentru prepararea soluției se va lua un volum de HCl conc., în care să se afle cantitatea de HCl necesară soluției ce urmează să fie obținută.

Astfel, pentru un litru de soluție de HCl 0,1 n sînt necesare 3,6461 g, deci se vor lua 3,6461 g : 0,44 = 8,3 cm^3 HCl concentrat cu $\rho = 1{,}19$.

În vederea stabilirii titrului se pot folosi mai multe substanțe etalon (oxalat de sodiu, carbonat de sodiu, borax etc.).

Pentru exemplificare se va considera că se folosește drept substanță etalon *boraxul* $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, care are masa echivalent egală cu 190,686. Se cîntăresc 0,6—0,8 g substanță, care după dizolvare în 30—40 cm^3 apă distilată se titrează cu HCl în prezența roșului de metil (se va observa schimbarea culorii de la galben la roșu portocaliu). Reacția care se produce între borax și acidul clorhidric este următoarea :

$$Na_2B_4O_7 + 2\ HCl + 5\ H_2O = 2\ NaCl + 4\ H_3BO_3$$

Calculul titrului soluției de acid clorhidric se va face cu relația :

$$T = \frac{a \cdot 36{,}461}{n \cdot 190{,}686}$$

unde a sînt grame de borax cîntărit (se exprimă cu patru zecimale), iar n, numărul de cm^3 de HCl folosit.

Avînd determinat titrul real și cunoscînd titrul teoretic se poate afla ușor factorul soluției de acid clorhidric.

3) *Stabilirea factorului unei soluții aproximative de hidroxid de sodiu* 10^{-1}n.

Atît pentru titrarea acizilor tari, cît și pentru titrarea acizilor slabi se utilizează soluțiile de hidroxid de sodiu sau de hidroxid de potasiu.

Deoarece hidroxizii alcalini se carbonatează în prezența bioxidului de carbon din aer, soluțiile acestora se păstrează în vase închise, iar în timpul operațiilor care se efectuează cu ele, vasele de păstrare sînt prevăzute cu tuburi umplute cu calce sodată (CaO + NaOH).

O soluție de hidroxid de sodiu lipsită de CO_2 se prepară în mai multe moduri. Se va prezenta calea cea mai simplă.

Se cîntăresc, 5—6 g NaOH care se spală repede de 4—5 ori cu apă distilată pentru îndepărtarea carbonatului de sodiu format pe suprafața granulelor, după care se trece într-o sticlă prevăzută cu un tub cu calce sodată. Prin sticlă s-a trecut un curent de aer lipsit de bioxid de carbon, timp de o oră. Odată preparată soluția, se trece la stabilirea titrului ei real, respectiv a factorului.

În acest scop se întrebuințează substanță acidă etalon, de exemplu acidul oxalic cu care NaOH reacționează astfel :

$$H_2C_2O_4 + 2\ NaOH = Na_2C_2O_4 + 2\ H_2O$$

Practic se cîntăresc 0,2—0,3 g acid oxalic și se dizolvă în 50—60 cm^3 de apă fiartă.

Titrarea se efectuează la rece, în prezența fenolftaleinei care trece de la incolor la roz deschis.

Scanned with OKEN Scanner

Titrul real al soluției de NaOH este dat de relația :

$$T = \frac{a \cdot 39{,}997}{n \cdot 63{,}033}$$

în care (a) reprezintă granule de acid oxalic exprimate cu o precizie de patru zecimale și (n) numărul de cm^3 soluție hidroxid de sodiu titrată.

C. RECEPȚIONAREA, AMBALAREA, TRANSPORTUL ȘI DEPOZITAREA REACTIVILOR CHIMICI

Aceste patru operații sînt foarte importante în ceea ce privește folosirea corectă și în siguranță a reactivilor.

Din aceste motive, operațiile respective au fost reglementate într-un mod unitar, la nivel național, prin STAS.

Recepționarea reactivilor este operația de luarea în primire a acestora, după ce mai întîi au fost verificați din punct de vedere calitativ și cantitativ. Recepția reactivilor se face la sediul întreprinderii furnizoare, în loturi de ambalaje, care cuprind un număr variabil de ambalaje.

Din fiecare lot se iau cîte 2—4 ambalaje, dacă acesta conține un număr sub 100 ; 3% din loturile care au 100—1 000 ambalaje și minimum 2% din loturile care conțin peste 1 000 ambalaje.

Ambalajele sînt vasele, recipientele etc, în care sînt introduși reactivii. Din fiecare ambalaj, care a fost scos din loturile verificate se ia o anumită cantitate de reactiv, care se amestecă pentru a obține proba generală medie. Proba medie este omogenizată bine și redusă la cîteva zeci de grame sau sute de grame, după care este ambalată și sigilată. Pe ambalajul probei medii se fixează o etichetă pe care se specifică : denumirea întreprinderii producătoare, denumirea reactivului și tipul (chimic pur, pentru analiză etc.), numărul standardului de calitate, numărul lotului, data luării mostrelor, numele și semnătura persoanelor care au luat mostrele.

Ambalarea reactivilor este operația de introducere a acestora într-un material protector în vederea transportului și a păstrării lor.

Cunoscîndu-se foarte bine proprietățile fizice și chimice ale reactivilor va trebui să se țină seama de *natura fizică și chimică* a materialului protector.

Astfel, hidroxidul de sodiu și de potasiu atacă sticla într-un contact prelungit, proces prin care se impurifică reactivul pe de-o parte, iar pe de altă parte nu există garanția rezistenței sticlei pentru păstrarea acestor reactivi. Iată de ce, în mod curent, alcaliile sînt ambalate în butelii confecționate din polietilenă.

Acidul fluorhidric nu poate fi ambalat într-o sticlă neparafinată. Acizii clorhidric, sulfuric nu pot fi ambalați în vase metalice.

În general, ambalarea reactivilor se realizează în :

— butelii sau borcane de sticlă, care se închid cu dop de sticlă șlefuit, cu dop de cauciuc sau cu dop de plută acoperit cu celofan sau staniol în funcție de natura chimică a reactivului ;

— borcane de sticlă prevăzute cu filet care se închid cu ajutorul unor capace de material plastic, prin înșurubare. În interiorul capacului, confecționat din material plastic, se află un disc pentru etanșare.

— cutii confecționate din carton sau tablă ;

— pentru reactivii speciali (exactanale de HCl, HNO_3, $AgNO_3$ (solid) $K_2Cr_2O_7$ etc.) se fabrică fiole din sticlă de calitate superioară, iar pentru exactanalele de hidroxizi alcalini se confecționează fiole din material plastic.

Pe fiecare sticlă, borcan sau fiolă se trece denumirea întreprinderii producătoare, denumirea substanței (și eventual formula chimică) masa moleculară și conținutul procentual al diferitelor impurități pe care le conțin reactivii respectivi.

De asemenea, pe borcanele și ambalajele care conțin în interior substanțe puternic otrăvitoare trebuie lipită și o etichetă cu „cap de mort".

Transportul reactivilor este operația de deplasare a acestora de la întreprinderile producătoare la diverse depozite sau direct la consumatori (laboratoare chimice, laboratoare clinice etc.).

Pentru a fi evitată spargerea fiolelor, borcanelor și a celorlalte vase fragile, acestea se învelesc în carton ondulat, talaș etc.

Reactivii tehnici sînt transportați în damigene de sticlă. Pentru a proteja damigenele împotriva șocurilor sînt puse în coșuri de nuiele și astupate etanș.

Depozitarea reactivilor. Reactivii chimici se depozitează în magazii special amenajate care au o temperatură constantă și relativ scăzută, lumină puțină și umiditate redusă.

Pentru a mări capacitatea de depozitare a magaziilor se confecționează și se introduc dulapuri, rafturi pe care se așază reactivii.

La așezarea reactivilor în aceste dulapuri și rafturi este foarte importantă ordinea în care sînt puse.

Se recomandă următoarele :

— acizii concentrați și bazele să se așeze în locuri speciale, diferite de ale celorlalți reactivi ;

— reactivii organici lichizi să se așeze pe etajere metalice, iar dacă sînt confecționate din lemn să fie ignifugate ;

— sărurile să fie ordonate alfabetic după acidul de la care provine (acetați, azotați, cloruri etc.).

Substanțele cu grad de nocivitate ridicat să fie evidențiate cu etichete cu „cap de mort".

Pentru a fi o ordine desăvîrșită se mai recomandă ca la fiecare raft sau dulap să se afle un inventar al tuturor reactivilor, operat la zi.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4

NOȚIUNI GENERALE DESPRE ANALIZA CHIMICĂ

Analiza chimică include totalitatea tehnicilor de analiză aplicate în scopul stabilirii naturii chimice a constituenților cît și a raporturilor cantitative în care aceștia intră în alcătuirea materialului de analizat. Deși analiza chimică reprezintă un tot unitar, ea are două etape succesive distincte : *analiza chimică calitativă* și *analiza chimică cantitativă.*

Analiza chimică calitativă se ocupă cu identificarea (decelarea, recunoașterea) constituenților (componenților) materialului de analizat, care din punct de vedere chimic pot fi atomi, ioni, molecule, radicali, grupe funcționale etc, iar **analiza chimică cantitativă** constă în stabilirea conținutului cantitativ al constituenților din materialul de analizat (în mod curent cantitățile se exprimă procentual).

În literatura de specialitate și în preocuparea laboratoarelor de analiză chimică, ponderea principală revine analizei chimice cantitative. De cele mai multe ori natura chimică a constituenților chimici de analizat este cunoscută, astfel încît rămîne să se treacă direct la analiza chimică cantitativă a probei pentru stabilirea proporției în care se găsesc constituenții substanței analizate.

Orice analiză calitativă furnizează și informații aproximative despre cantitatea de constituent identificat, în funcție de cantitatea de precipitat, de intensitatea culorii combinației rezultate etc.

Pe baza concluziilor deduse din analiza calitativă se poate alege metoda adecvată de analiză cantitativă.

Analiza calitativă și cantitativă se realizează cu ajutorul unor metode variate de analiză, care au la bază proprietățile chimice și fizice ale substanțelor de analizat, și anume : proprietatea de a forma precipitate greu solubile, proprietatea de a forma combinații complexe solubile colorate caracteristic, proprietatea de a-și schimba starea de valență, proprietatea de a emite radiații fluorescente etc.

Fenomenele chimice în urma cărora se produc efecte ușor observabile, cum sînt cele menționate, poartă numele de ***reacții chimice analitice,*** deoarece sînt utilizate pentru efectuarea analizei chimice. Uneori se numesc numai *reacții analitice.*

Reacțiile chimice utilizate în analiza chimică pot fi :

— reacții cu schimb de protoni (reacții acido-bazice) ;
— reacții cu schimb de electroni (reacții de oxido-reducere) ;
— reacții cu schimb de molecule și ioni (reacții de complexare și reacții de precipitare).

Scanned with OKEN Scanner

În timp ce în analiza calitativă, reacțiile chimice trebuie să conducă la transformări observabile, în analiza cantitativă reacțiile chimice utilizate trebuie să conducă la compuși chimici stabili, cu compoziție bine definită și să fie cantitative (practic totale).

Pentru a se analiza transformarea chimică a componentului de analizat se întrebuințează *reactivii chimici*. Reactivii analitici trebuie să fie *sensibili* și *specifici*.

De fapt este mai corect să se considere că reacțiile analitice sînt *sensibile* și *specifice*, deoarece același reactiv analitic poate fi utilizat în diferite reacții, care pot fi specifice sau nu. De exemplu, dacă într-o soluție acidulată cu acid clorhidric 2 N se află ionii Ca^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+} Fe^{3+} și Co^{2+} și prin această soluție este barbotat hidrogen sulfurat, va precipita numai ionul Bi^{3+} sub formă de sulfuri negre Bi_2S_3.

Deci, reacția dintre Bi^{3+} și S^{2-} a fost specifică. Dacă aceeași soluție este tratată cu hidroxid de amoniu, astfel încît *p*H-ul ei să fie aproximativ 9,00 și dacă se barbotează din nou hidrogen sulfurat se vor obține următoarele precipitate : Bi_2S_3, MnS, CoS, Fe_2S_3 și $Al(OH)_3$, iar Ca^{2+} rămîne în soluție. În concluzie, reacția dintre ionul S^{2-} și aceiași ioni, dar la $pH = 9$ nu a mai fost o reacție specifică.

Specificitatea reactivilor (reacțiilor) este în raport invers proporțional cu numărul ionilor cu care reacționează.

Sensibilitatea unui reactiv (reacții) se exprimă prin cantitatea minimă de substanță conținută într-un cm^3 de soluție, care poate fi pusă în evidență cu ajutorul reactivului (reacției) folosite. O reacție este cu atît mai sensibilă cu cît, prin intermediul ei, se pot identifica cantități mai mici de substanță.

Reactivii analitici sînt : reactivi de grupă, reactivi selectivi și reactivi specifici.

Reactivii de grupă sînt aceia care dau reacții similare cu un număr de ioni (exemplul ionul CO_3^{-2} , S^{2-}, etc.), iar *reactivii selectivi*, dau reacții asemănătoare cu un număr restrîns de ioni, de exemplu ionul SO_4^{2-} precipită, sub formă de sulfat ionii Ba^{2+}, Sr^{2+} și Pb^{2+}.

Deoarece reactivii specifici sînt foarte puțini, pentru efectuarea unei analize chimice calitative se folosesc separările ionilor din probele de analizat în fracțiuni distincte cu ajutorul reactivilor de grupă. După separarea în grupe se analizează fiecare grupă obținută.

Unul din criteriile care au stat la baza clasificării cationilor a fost comportarea acestora față de ionul S^{2-}. În funcție de această comportare, se disting trei grupe :

— Cationi al căror strat exterior este de 18 electroni sau de 18+2 electroni, care formează sulfuri greu solubile în mediu acid (Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(I) și Hg(II), As(III) și As(IV) etc.).

— Cationi al căror strat exterior au un număr de electroni cuprins între 8 și 18, care formează sulfuri greu solubile în mediu neutru și bazic (Mn(II), Fe(II) și Fe(III) Co(II) etc.).

— Cationi al căror strat exterior are o configurație de 2 sau 8 electroni, care formează sulfuri solubile. În această grupă intră metalele alcaline, ionul NH_4^+, metalele alcalino-pămîntoase etc.

Scanned with OKEN Scanner

Ținîndu-se seama de proprietatea unor cationi din grupele de mai sus de a forma carbonați greu solubili și cloruri greu solubile, toți cationii au fost împărțiți în următoarele grupe analitice * :

a) *Grupa acidului clorhidric*, în care intră cationii ce formează cloruri greu solubile : Cu(I), Ag(I), Hg(I), Pb(II).

b) *Grupa hidrogenului sulfurat*, în care intră cationii ce formează sulfuri greu solubile în mediu acid : Cu(II), Cd(II), Hg(II), Sn(II) și Sn(IV), As(III) și As(V), Sb(III) și Sb(V), Bi(III) etc.

c) *Grupa sulfurii de amoniu*, în care intră cationii ce formează sulfuri greu solubile în mediu neutru sau bazic : Mn(II), Fe(II) și Fe(III), Co(II), Ni(II), etc. și hidroxizi greu solubili Al(III), Cr(III) etc.

d) *Grupa carbonatului de amoniu* ai cărei cationi formează carbonați greu solubili în mediu de amoniac și clorură de amoniu : Ca(II), Sr(II), Ba(II).

e) *Grupa fără reactiv de grupă*, care cuprinde metalele alcaline : Li(I), Na(I), K(I), Cs(I), Rb(I) și NH_4^+. Tot în această grupă intră și ionul Mg^{2+}, care deși formează carbonat și hidroxid greu solubili, nu precipită în condițiile de la grupa sulfurii de amoniu și de la grupa carbonatului de amoniu.

Pentru *clasificarea anionilor* s-au încercat mai multe criterii, dar nici unul din ele nu a dat rezultate satisfăcătoare.

Din această cauză, pentru analiza calitativă a anionilor se urmărește realizarea unor condiții de lucru, astfel încît să se poată identifica un anumit anion în prezența celorlalți care sînt în prezență.

ANALIZA CANTITATIVĂ

Scopul acestei analize este determinarea cantității relative a elementelor care intră în compoziția substanțelor sau determinarea cantității relative a substanțelor care intră în compoziția unui amestec.

O analiză chimică cantitativă se realizează în următoarele etape :

1) Pregătirea și luarea probei de analizat, astfel încît ea să fie reprezentativă față de materialul analizat.

2) Aducerea probei de analizat în soluție. În metodele fizice sau fizico-chimice, această etapă poate să nu fie necesară în timp ce pot fi necesare alte operații.

3) Separarea constituenților care interferă în analiza speciei chimice (constituentului) de analizat.

4) Realizarea determinării propriu-zise.

5) Calculul rezultatelor și interpretarea lor.

Metodele de analiză cantitativă sînt instituite pe baza proprietăților fizice și chimice ale materiei în cele trei stări de agregare și sînt clasificate astfel :

— metode chimice de analiză ;
— metode fizico-chimice de analiză (v. metode electrochimice) ;
— metode fizice de analiză (v. metode radiometrice).

* Numele grupei este dat în funcție de reactivul de grupă.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele chimice, presupun folosirea unei reacţii chimice, în care este implicat constituentul de analizat.

Se consideră reacţia chimică :

$$\underset{x}{mA} + \underset{a}{nR} \longrightarrow \underset{b}{AmRn},$$

în care A este compusul de analizat, R recativul chimic folosit, iar $AmRn$ este produsul chimic rezultat în urma reacţiei dintre A şi R.

Pe baza stoechiometriei reacţiei cantitatea x a constituentului A se poate calcula din cantitatea b a produsului de reacţie $AmRn$ sau din cantitatea a a reactivului R care trebuie să reacţioneze cu constituentul de analizat. Dacă cantitatea produsului de reacţie rezultă prin cîntărire, metoda aplicată se numeşte *metodă gravimetrică.*

Pentru aceasta produsul de reacţie este separat (fiind un precipitat greu solubil) de soluţie prin filtrare, spălare cu apă distilată şi apoi uscare, în vederea cîntăririi.

Dacă produsul greu solubil nu are o compoziţie bine definită, este mai întîi transformat într-un compus bine definit, căruia i se determină masa prin cîntărire. Cunoscîndu-se masele atomice ale elementelor care alcătuiesc substanţa cîntărită se poate uşor calcula masa elementului de analizat.

Dacă cantitatea constituentului C este determinată din cantitatea de reactiv R adăugată corespunzător stoechiometriei de reacţie, metoda utilizată este denumită *analiză titrimetrică. Titrarea* este procesul de adăugare succesivă în porţiuni mici, al unui reactiv de concentraţie cunoscută în vasul care conţine substanţa de analizat, pînă ce întreaga substanţă din probă a reacţionat. Operaţia de adăugare a reactivului se termină în momentul în care s-a adăugat o cantitate de reactiv echivalentă cu substanţa de analizat.

Deoarece cantitatea de reactiv necesară este măsurată cu biureta şi exprimată în unităţi de volum, acest tip de analiză se mai numeşte şi *analiză volumetrică.*

Gravimetria

Metoda gravimetrică de analiză se bazează pe trecerea componentului de analizat într-o formă greu solubilă (precipitat), care se separă de soluţia mamă prin filtrare şi spălare, aducîndu-se apoi într-o formă chimică stabilă cu compoziţie bine definită şi constantă. Pe baza relaţiei dintre masa substanţei cîntărite, masa moleculară a acesteia şi masa atomică a elementului de analizat se poate calcula masa elementului. Reacţia dintre A şi R trebuie să fie cantitativă, adică să angajeze practic total specia A în compusul $AmRn$.

În unele cazuri, prin acţiunea reactivului R asupra probei de analizat, în loc să se formeze un compus greu solubil $AmRn$, se degajă un gaz, ca de exemplu SO_2 :

$$Na_2SO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + SO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Gazul degajat este absorbit într-un vas de absorbție, care a fost cîntărit în prealabil. După terminarea reacției vasul de absorbție este cîntărit din nou. Prin diferență se află masa gazului absorbit. În mod analog se determină bioxidul de carbon din carbonați, din aer, din gazele de ardere etc.

O analiză gravimetrică necesită efectuarea următoarelor etape :

— pregătirea substanțelor pentru analiză și luarea probelor ;
— trecerea substanței de analizat în soluție (dizolvarea) ;
— precipitarea ;
— filtrarea precipitatelor ;
— spălarea precipitatelor ;
— uscarea și calcinarea precipitatelor ;
— cîntărirea precipitatelor ;
— calculul rezultatelor analizei gravimetrice.

Deoarece pregătirea substanțelor pentru analiză și dizolvarea lor vor fi expuse mai departe, se vor trata numai operațiile de spălare, uscare, calcinare și cîntărire a precipitatelor și calculul rezultatelor analizei.

Spălarea precipitatelor este o operație care trebuie efectuată, deoarece cristalele precipitatului reține o serie de ioni din soluția mamă sau alte impurități. Lichidele folosite pentru spălarea precipitatelor sînt funcție de natura chimică a precipitatului cît și de solubilitatea acestuia. Dacă precipitatul este foarte greu solubil și nu hidrolizează, se folosește apa distilată rece sau caldă. Cînd precipitatul are o solubilitate medie, se întrebuințează soluții apoase diluate ale ionului cu care s-a făcut precipitarea. În rețeta de lucru a fiecărei metode gravimetrice este indicat lichidul de spălare. Operația de spălare se efectuează de mai multe ori pînă se realizează îndepărtarea tuturor impurităților adsorbite la suprafața precipitatului.

Uscarea și calcinarea precipitatelor se face după filtrarea acestora. Uscarea se face în curent de aer la temperatură normală, în vid sau la 100—150 °C, în etuvă. Timpul de uscare este diferit în funcție de natura precipitatului, de la minim 30 minute pînă la 1—2 ore, în etuvă.

Dacă prin uscare nu se obține o compoziție unitară a precipitatului, acesta este supus calcinării, adică încălzirii la temperaturi mai mari de 300 °C, timp de 30 min, în cuptor electric. Operația de uscare sau calcinare este terminată în momentul în care diferența dintre două cîntăriri succesive nu diferă cu mai mult de $2 \cdot 10^{-4}$ g.

Cîntărirea se efectuează cu ajutorul balanței analitice care are o precizie de 0,1 mg.

Calculul rezultatelor analizei. Se consideră exemplul determinării fierului din sarea Mohr. În acest scop se dizolvă o anumită cantitate de sare, se oxidează fierul cu apă oxigenată și se precipită fierul sub formă de hidroxid feric. După calcinare rezultă Fe_2O_3, care se cîntărește ca atare. În mod asemănător se procedează și pentru determinarea cantității de aluminiu dintr-un aluminosilicat ; se dizolvă proba și se precipită sub formă de hidroxid de aluminiu, care prin calcinare conduce la Al_2O_3. Deci, forma cîntărită în primul caz este Fe_2O_3, iar în al doilea caz este Al_2O_3. Calculul substanței analizate se efectuează, ținînd seama de substanța cîntărită, cu ajutorul reacției :

$$\frac{Md}{Me} = \frac{x}{a}$$

unde :

Md este masa moleculară sau atomică a substanței care se determină ;

Me — masa moleculară a formei cîntărite ;

a — masa formei cîntărite ;

x — masa speciei care se determină.

Dacă masa oxidului feric este 0,1880 g, masa fierului din probă se determină cu ajutorul formulei de mai sus astfel :

$$\frac{2M_{Fe^{3+}}}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{x}{a} \text{ deci } x = 0{,}1880 \frac{111{,}68}{159{,}68} = 0{,}1259 \text{ g}$$

Raportul $\frac{111{,}68}{159{,}68}$ este un termen constant în toate determinările fierului sub formă de oxid feric și se numește *factor de transformare sau factor gravimetric*. Se notează cu fg. Deci pentru a calcula masa x a unei specii chimice printr-o metodă gravimetrică oarecare se folosește relația :

$$x = a \cdot fg$$

Volumetria

Volumetria include metodele chimice de analiză prin care se determină cantitatea exactă de substanță dintr-o soluție cu ajutorul unei soluții de reactiv cu concentrație cunoscută, pe baza raportului stoechiometric dintre componentul analizat *A* și reactivul *R*. Soluția reactivului care se adaugă (cu care se titrează) poartă numele de *titrant*. Volumul de titrant adăugat se măsoară cu biureta. Punctul final al unei titrări se determină pe cale vizuală cu ajutorul unui indicator care își schimbă vizibil în acest moment o proprietate (culoare) fluorescență, etc.). Metodele volumetrice sînt clasificate în funcție de reacțiile chimice care se produc între titrant și substanța de analizat, astfel :

— metode volumetrice bazate pe reacții acido-bazice ;

— metode volumetrice bazate pe reacții de oxido-reducere ;

— metode volumetrice bazate pe reacții de precipitare ;

— metode volumetrice bazate pe reacții de complexare.

Reacțiile chimice utilizate în metodele volumetrice de analiză trebuie să îndeplinească o serie de condiții, și anume :

— viteza reacțiilor să fie mare și reacțiile să se producă practic total ;

— substanța de analizat să reacționeze stoechiometric cu titrantul ;

— între titrant și substanțele existente în probă nu trebuie să se producă interacții.

Pe lîngă aceste condiții, unei reacții volumetrice trebuie să i se găsească un indicator adecvat care să evidențieze sfîrșitul titrării.

Soluții titrate. Factorul de corecție. Soluțiile utilizate în metodele volumetrice sînt soluții cu concentrația constantă, care se exprimă prin titru. *Titrul reprezintă numărul de grame dintr-o substanță conținut într-un cm^3 de soluție.*

Substanțele *etalon* sau *titrimetrice* sînt acelea din care se obțin soluții cu titru cunoscut, prin simpla cîntărire și dizolvare în balon cotat. Astfel

Scanned with OKEN Scanner

de substanţe sint puţine la număr. Din această cauză, soluţiile întrebuinţate în volumetrie se prepară şi apoi li se determină titrul şi factorul de corecţie. *Factorul de corecţie* este un număr care reprezintă raportul dintre concentraţia reală a soluţiei şi concentraţia teoretică sau raportul dintre volumul teoretic şi volumul real. Poate fi reprezentat simbolic astfel :

$$F = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}} = \frac{N_{real}}{N_{teoretic}} = \frac{V_{teoretic}}{V_{real}}.$$

Dacă o soluţie de acid clorhidric are 0,004125 g/cm^3, iar din calcul reiese că titrul teoretic al soluţiei de HCl 10^{-1} N este 0,0036461 g/cm^3, înseamnă că factorul de corecţie este 1,1310.

Valoarea factorilor de corecţie trebuie să fie cuprinsă între 0,9000 şi 1,1000 pentru a nu se introduce erori în determinări.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 5

PREGĂTIREA ȘI LUAREA PROBELOR PENTRU ANALIZĂ

În vederea efectuării unei analize calitative și cantitative, determinările se efectuează asupra unei părți din amestecul sau substanța de analizat.

Cantitatea de substanță care este supusă transformărilor chimice și fizico-chimice, în vederea analizei se numește *probă de analizat.*

Luarea probei de analizat se face în mod diferit în funcție de starea de agregare a materialului de analizat.

1. PREGĂTIREA ȘI LUAREA PROBEI DE ANALIZAT DIN SUBSTANȚE SOLIDE

Substanțele cărora li se face o analiză cantitativă sînt dintre cele mai variate ca geneză, compoziție chimică și dimensiuni ale particulelor. Pentru ca rezultatele analizei să corespundă realității este necesar ca substanța care urmează să fie analizată să fie pregătită. Pregătirea substanței de analizat constă în omogenizarea ei printr-o sfărîmare și amestecare mecanică. În timpul acestei operații trebuie ținut seama și de modul cum se comportă substanța față de componenții aerului, față de apă etc.

Dacă substanța care trebuie analizată se găsește în cantitate foarte mare (de exemplu cărbunii, sarea, minereul de fier etc.), este necesar ca pentru analiză să se ia o *probă medie*, deoarece analiza se efectuează cu cantități de ordinul fracțiunilor de gram. Probele medii din gaze și lichide se iau relativ ușor întrucît acestea sînt omogene.

Obținerea probei medii a substanțelor de granulație mare, care sînt de cele mai multe ori heterogene, este mai pretențioasă deoarece granulele cu densități mai mici sînt plasate în partea de sus, iar cele cu densitate mare în partea de jos, compoziția chimică a materialului variind de la o granulă la alta etc.

De obicei tehnica de luare a probei medii este specifică, ținîndu-se seama de caracteristicile materialului.

Principial, trebuie ca proba medie să fie alcătuită dintr-un număr cît mai mare de cantități de substanță luate din cît mai multe zone ale materialului de analizat.

Prima probă medie obținută astfel nu se analizează, ci este mojarată, omogenizată și din ea se ia o nouă probă medie. Se obține succesiv un anumit număr de probe medii, pînă cînd ultima probă medie are aproxi-

Scanned with OKEN Scanner

mativ 25 g. Din această probă medie se ia cantitatea necesară analizei. Această cantitate este funcție de eroarea admisă în analiză, de conținutul procentual aproximativ al constituentului analizat, de dimensiunile particulelor etc.

Pentru cantitatea de substanță care trebuie luată în analiză s-au calculat diferite expresii matematice. Una dintre aceste expresii este următoarea :

$$q \geqslant \frac{100}{e_r\%} \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{\rho}{6} \cdot d^3,$$

unde :

q este cantitatea minimă de substanță conținută în probă, exprimată în grame ;
p — procentul speciei chimice analizate din material ;
$e_r\%$ — eroarea relativă admisă în analiză exprimată procentual ;
d — diametrul granulelor exprimat în cm ;
ρ — densitatea granulelor exprimată în g/cm^3.

Practic, pentru calcularea cantității probei de analizat se utilizează o relație empirică de forma :

$$q \geqslant k \cdot d^a,$$

în care :

q este cantitatea de probă exprimată în kg ;
d — diametrul granulelor, exprimat în mm ;
k și a — coeficienți empirici care depind de caracteristicile materialului.

Pentru un material omogen și fin mojarat, $k=0{,}06$ și $a=1{,}8$, pentru materiale de omogenitate medie, $k=0{,}1$ și $a=2$, iar pentru materiale heterogene, $k=0{,}18$ și $a=2{,}25$.

În general, probele care se iau în analiză în cadrul metodelor gravimetrice sînt cuprinse între 0,1 g și 1 g.

După ce proba de analizat a fost cîntărită, se trece la dizolvarea ei.

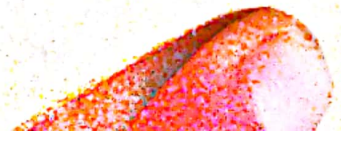
Dizolvarea probei de analizat

Pentru o determinare cantitativă, sau calitativă substanța de analizat trebuie să fie trecută în soluție. Solubilizarea unei substanțe se poate efectua pe cale *umedă* și pe cale *uscată*.

Solubilitatea pe cale umedă este tocmai *dizolvarea propriu-zisă*, iar solubilizarea pe cale uscată se numește și *dezagregare*.

Nu trebuie neglijate considerentele discutate în capitolul „Reactivi chimici", referitoare la dizolvare și anume că viteza de trecere în soluție a unei substanțe solide crește cu suprafața de contact dintre dizolvant și substanța solidă.

Pe de altă parte creșterea temperaturii mărește sensibil viteza de dizolvare.



Scanned with OKEN Scanner

Dizolvarea pe cale umedă

Substanţele chimice, sub formă de săruri ale acizilor slabi, se dizolvă uşor în acizi minerali (HCl, HNO_3, H_2SO_4 etc.).

a) Compuşii susceptibili de a fi reduşi pot fi trecuţi în soluţie cu ajutorul acidului clorhidric şi la cald. Astfel :

$$MnO_2 + 4\,HCl \xrightarrow{t^\circ} MnCl_2 + Cl_2 + 2\,HOH$$

b) Compuşii oxidabili sînt trecuţi în soluţie prin oxidare de către oxidanţi.

De exemplu metalele cu caracter reducător : zinc, aluminiu, cesiu, fier etc., situate în seria lui Beketov înaintea hidrogenului sînt oxidate de ionii de hidrogen ai acizilor minerali (HCl, H_2SO_4 etc.), cu degajare de hidrogen molecular.

c) Elementele mai greu oxidabile (argint, arsen, cupru, indiu, mercur etc.) sînt atacate cu acizi oxidanţi (HNO_3).

Apa regală realizează o dizlovare eficace a metalelor nobile, platina şi aurul, prin formarea unei combinaţii clorocomplexe de tipul $AuCl_4$, $PtCl_6^{2-}$.

d) Hidroxizii alcalini permit trecerea în soluţie a unor metale care au capacitatea de a forma hidroxocombinaţii (aluminiul şi zincul) şi majoritatea nemetalelor.

Oţelurile sînt trecute în soluţie cu ajutorul acizilor şi îndeosebi a acidului percloric şi a amestecului de acid clorhidric şi acid azotic. Pentru a preveni exploziile pe care le poate provoca acidul percloric în contact cu grăsimile, oţelul se degresează în prealabil folosind tetraclorură de carbon.

Se poate folosi, în exclusivitate, acidul percloric sau mai întîi oţelul este tratat cu amestecul de acizi clorhidric şi azotic şi apoi cu acid percloric.

Exemplu : se iau 0,2—1,5 g de oţel care se introduc într-un pahar conic de 250 ml ; se adaugă 15 ml acid clorhidric concentrat, 5 ml acid azotic concentrat şi 20 ml apă.

Se încălzeşte şi se adaugă 20—25 ml acid percloric 60%, încălzindu-se pînă la aproximativ 200 °C, temperatură la care fierbe acidul percloric. În aceste condiţii Cr, W şi V din compoziţia oţelurilor se oxidează trecînd în soluţie.

Dizolvarea pe cale uscată. Dezagregarea

Dizolvarea pe cale uscată este utilizată numai în cazurile în care dizolvarea pe cale umedă nu conduce la rezultate satisfăcătoare. Astfel, de situaţii se întîlnesc la substanţele naturale (silicaţi, sulfuri mixte, rutil (TiO_2) etc.) şi la compuşii chimici calcinaţi (Al_2O_3, Fe_2O_3 etc).

Principial, substanţele cu caracter bazic sînt dezagregate cu substanţe acide şi reciproc, iar substanţele oxidante cu substanţe reducătoare şi invers. Mecanismul dezagregării este relativ puţin cunoscut, din care cauză uneori se obţin rezultate neprevăzute.

Dezagregarea alcalină. Pentru a realiza o dezagregare alcalină se folosesc hidroxizii şi oxizii metalelor alcaline, carbonatul de sodiu şi de pota-

Scanned with OKEN Scanner

siu. Cel mai frecvent utilizat este carbonatul de sodiu, care se topește la 800 °C și amestecul de carbonat de sodiu și carbonat de potasiu care se topește la numai 500 °C. Uneori se adaugă puțin azotat alcalin care favorizează oxidarea elementelor oxidabile (crom, vanadiu, fier etc.).

Dacă se utilizează hidroxizii sau peroxizii metalelor alcaline trebuie ca dezagregarea să se efectueze în creuzete de nichel, argint sau de preferat în creuzete de zirconiu.

Dezagregarea acidă. Substanțele care sînt întrebuințate în dezagregarea acidă sînt : pirosulfatul de potasiu ($K_2S_2O_7$) și sulfatul acid de potasiu prin încălzirea căruia rezultă pirosulfatul. Temperatura de topire a pirosulfatului de potasiu este de 415 °C.

Se mai poate folosi și pirosulfatul de sodiu care se topește la 400 °C. Pirosulfatul de potasiu se comportă ca un amestec de sulfat neutru de potasiu și trioxid de sulf, datorită legăturii homeopolare slabe dintre ionul sulfat și trioxidul de sulf.

Trioxidul de sulf pus în libertate la topire se combină cu oxizii de aluminiu, niobiu, titan, crom și fier pentru a forma anionul sulfit după cum reiese din ecuațiile chimice :

$$Fe_2O_3 + 3\,SO_3 \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + 3\,SO_4^{2-}$$

$$Cr_2O_3 + 3\,SO_3 \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,SO_4^{2-}$$

În afară de aceste procedee, se mai aplică dezagregarea prin pirohidroliză, prin sulfurare și prin reacții redox în topitură.

2. LUAREA PROBELOR MEDII DIN PRODUSE LICHIDE ȘI GAZOASE

Așa cum s-a menționat în paragraful precedent, lichidele și gazele sînt mult mai omogene și luarea probei nu prezintă dificultăți.

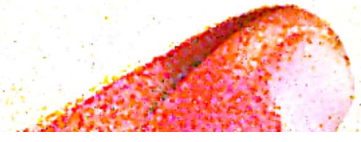
a. Luarea probelor lichide

Luarea probelor de lichide nu mai necesită operații pregătitoare (mărunțire, omogenizare etc.).

Dispozitivele care servesc la luarea probelor lichide sînt, în general, pipetele de diferite dimensiuni și capacități, în funcție de vasele, conductele și rezervoarele din care se iau probe.

De exemplu, pentru a lua o probă de acid sulfuric dintr-un vas de numai 5 l este necesară folosirea unei pipete cu bulă de 100 cm^3, în timp ce pentru luarea unei probe de analiză dintr-o cisternă, sau dintr-un vagon-cisternă va fi necesară o pipetă cu capacitatea de 1 litru și cu lungimea totală de cel puțin 1 m.

Dispozitivele în care se iau probele trebuie să fie curate (spălate și clătite cu produsul de analizat). Pentru cazul lichidelor care fumegă, care au vapori toxici, care prezintă impurități și care sînt viscoase sînt prevăzute metodologiile de luare a probelor în standardele corespunzătoare metodelor de analiză ale lichidelor respective.



Scanned with OKEN Scanner

Lichidele obișnuite se aspiră cu pipete, la capătul cărora se fixează prin intermediul unui tub de cauciuc o pară de cauciuc.

Dacă în laborator nu există pipete de lungimea necesară (1—1,5 m) se poate folosi un dispozitiv improvizat, și anume se ia un tub de sticlă, rotunjit la capete cu diametrul de 10—15 mm. Se introduce în lichidul de analizat care va urca în tub pînă la nivelul corespunzător vasului în care este depozitat. Înainte de a scoate tubul, se fixează degetul pe capătul superior pentru a nu se scurge lichidul pătruns în tub. Se scoate tubul din vas și se introduce într-un vas de sticlă (pahar conic de aproximativ 1 litru). Ridicînd degetul de la capătul tubului, lichidul din interior se va scurge. Se repetă operația pînă s-a adunat cantitatea necesară de lichid, conform standardului pentru analiză.

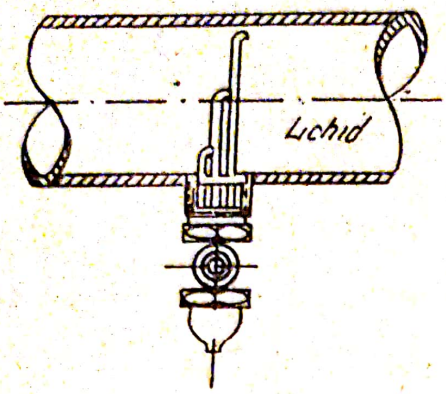


Fig. 23. Robinet pentru luarea probelor lichide.

Dacă este necesară o probă de lichid dintr-un tren cu vagoane-cisternă va trebui în mod obligatoriu să se ia probe din primul vagon, ultimul și vagonul de la mijloc, numărul total de probe trebuind să fie recoltat din cel puțin 10% din numărul vagoanelor garniturii.

Pentru fiecare vagon în parte se va proceda astfel : se iau probe de cîte 1 litru de la înălțime de 20 cm de suprafață și de 20 cm față de fundul vagonului. *Analizele se fac separat pentru fiecare probă luată.*

În vederea luării probelor de lichide din conductele prin care circulă continuu sau semicontinuu lichide, se folosesc dispozitive ca cel din figura 23, care permit luarea probelor pe toată înălțimea conductei.

Luarea probelor din lichidele toxice și cu volatilitate mare se face respectînd toate precauțiile prevăzute în normele de protecția muncii (se va lucra la nișă sau în aer liber, se va lucra cu șorț, ochelari și mănuși de protecție etc.).

În cazul în care se analizează lichide speciale, modul de lucru se face conform unor condiții concrete prevăzute pentru lichidele respective.

Se recomandă ca în afară de probele luate pentru analiză, să se păstreze o probă de control în laborator pentru eventuale verificări, expertize etc. Probele sînt însoțite de etichete în care se menționează lotul nr. . . . . Data . . . . . Numele și prenumele persoanei care a luat proba.

b. Luarea probelor de gaze

Dintre etapele unei analize de gaze, un rol important îl are luarea probelor, operație care trebuie făcută cu unele precauții, și anume :

— recoltarea probei trebuie făcută direct de la sursă (conductă, butelie etc.) ;

— vasul pentru recoltat trebuie să fie prevăzut cu dispozitive de deschidere și închidere etanșe ;

— în cazul în care se recoltează gaze la temperatură ridicată, acestea trebuie în prealabil răcite ;

Scanned with OKEN Scanner

— dacă se lucrează cu gaze inflamabile (acetilena) trebuie ca ventilele și cheile folosite pentru închiderea și deschiderea ventilelor să nu conțină grăsimi care pot provoca explozii ;

— vasele în care sînt recoltate probele de gaze nu trebuie păstrate lîngă surse termice ;

— gazele se vor analiza după maximum 4—5 zile, deoarece ele difuzează, chiar și prin sticlă și metal.

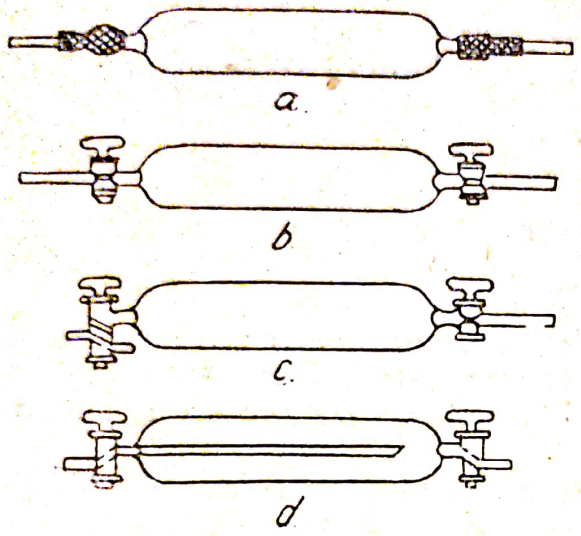


Fig. 24. Pipete pentru luarea probelor gazoase.

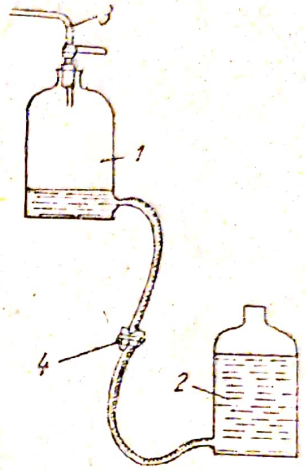


Fig. 25. Dispozitiv pentru luarea probelor gazoase.

Verificarea etanșeității flacoanelor închise cu dopuri de plută și parafinate se efectuează prin introducerea lor sub apă, într-un vas mai mare, observînd dacă se formează sau nu bule de gaz în jurul dopului probat.

Pentru luarea probelor se folosesc tuburi confecționate din sticlă, porțelan sau oțel ținîndu-se seama că gazul introdus într-un astfel de tub să nu aibă acțiune corozivă asupra materialului din care este confecționat (ex. HCl gazos corodează oțelul).

Dacă tuburile sînt prevăzute cu robinete poartă denumirea de *pipete de gaze* (fig. 24) ; ele au capacitatea cuprinsă între 250 și 500 cm^3.

Dacă se iau probe de gaz din butelii, recipiente, în care gazul se află la o presiune aproximativ egală cu cea atmosferică se folosesc pompe cu pistoane sau trompe de vid, etc.

În mod frecvent se recurge la un sistem simplu dar eficient ca cel din figura 25.

Vasul *1* se umple cu lichid sau cu soluția unei sări (NaCl, $CaCl_2$) și se fixează la un nivel superior vasului *2* care este egal. Vasele *1* și *2* comunică între ele printr-un tub de cauciuc pe care se fixează o clemă *4*. Vasul *1* este astupat cu un dop perforat prin care este introdus dispozitivul *3*.

Legînd dispozitivul *3* la recipientul din care se ia probă și slăbind clema *4*, lichidul din vasul *1* se scurge în vasul *2* creîndu-se vid în interiorul vasului *1*. În acest fel este aspirat gazul din recipientul *5*.

După ce s-a luat suficient gaz, se demontează legătura cu recipientul *5* și se atașează o pipetă de gaz. Ridicînd vasul *2*, lichidul va urca în vasul *1* și gazul va fi împins în pipetă.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 6

PREPARAREA GAZELOR ÎN LABORATOR

1. PREPARAREA GAZELOR

În laboratoarele de chimie, gaze ca oxigenul, hidrogenul, bioxidul de carbon, amoniacul, acetilena, acidul clorhidric, hidrogenul sulfurat, care pot servi drept reactanți sau mediu de reacție, se pot prepara uzual prin reacții chimice.

De exemplu, hidrogenul se poate obține la rece prin reacția dintre zinc (sub formă de granule) și acid clorhidric :

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2.$$

Oxigenul se prepară în laborator cînd sînt necesare cantități mici prin descompunerea la cald a cloratului de potasiu, în prezența bioxidului de mangan (piroluzita).

$$2\,KClO_3 + 6\,MnO_2 \longrightarrow 2\,KCl + 6\,MnO_2 + 3\,O_2$$

Aparatele în care se prepară gazele, necesare pentru efectuarea lucrărilor de laborator, au o construcție diferită, în funcție de starea de agregare a reactanților din care se obțin gazele.

Reacțiile prin care se prepară gaze în urma încălzirii unor compuși solizi se efectuează în aparate simple de tipul celui din figura 26. Aparatul constă dintr-un balon de sticlă *1* rezistent la încălzire prevăzut cu termometru *2* și alonje cu șlif *3*. Încălzirea se realizează cu flacără directă sau cu baie de încălzire. Gazul care se formează este purificat prin trecerea printr-un strat cu vată de sticlă *4*.

Dacă gazul se prepară prin interacțiunea unui solid cu un lichid, cel mai simplu aparat în care poate avea loc reacția constă dintr-un vas de trompă în al cărui dop etanș se adaptează o pîlnie picurătoare cu robinet (fig. 27).

Un aparat mai perfecționat care prezintă avantajul că permite obținerea unui debit constant de gaz este *aparatul Kipp* a cărui construcție și principiu de funcționare s-au descris într-un capitol anterior.

Sinteza gazelor prin reacția a două lichide se poate efectua în aparatele de tipul celor prezentate în figura 28.

Cantități mici de acid clorhidric gazos se obțin într-o instalație simplă (fig. 27). În vasul de trompă cu pereții groși se introduce acid sulfuric concentrat, iar pîlnia de separare (a cărei coadă trebuie să ajungă pînă la

Scanned with OKEN Scanner

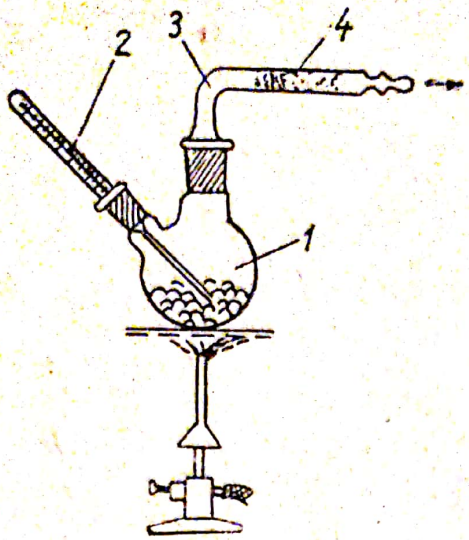


Fig. 26. Aparat pentru obținerea gazelor din compuși solizi.

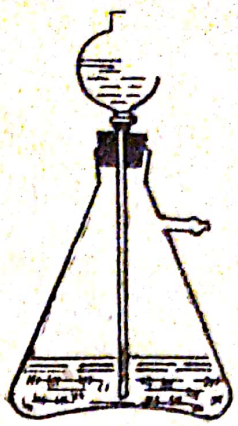


Fig. 27. Aparat pentru obținerea gazelor prin reacția unui solid cu un lichid.

Fig. 28. Aparat pentru obținerea gazelor prin reacția dintre două lichide:
1 — balon; *2* — coloană de fracționare; *3* — pîlnie de picurare; *4* — egalizator de presiune; *5* — ștuț pentru ieșirea gazului.

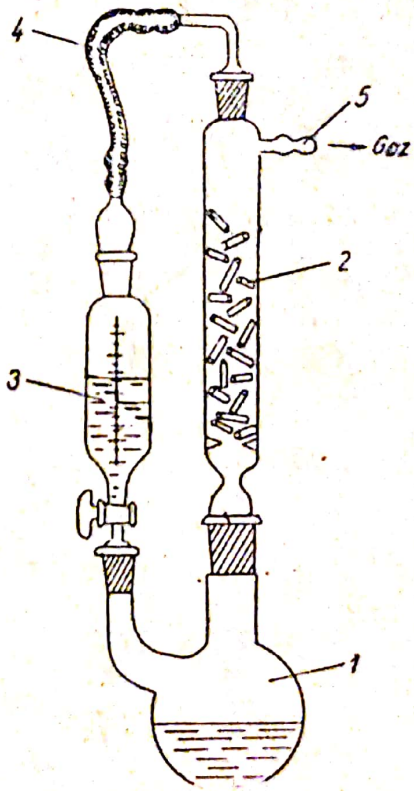


Fig. 29. Vas pentru prepararea acidului clorhidric gazos.

fundul vasului), se umple cu acid clorhidric concentrat. Prin reacția celor doi reactivi se atinge un debit uniform de gaz dacă pe fundul vasului de trompă se introduce un strat gros de material poros (inele Raschig).

Prepararea continuă a acidului clorhidric gazos se face în aparatul prezentat în figura 29.

În vasul *1* prevăzut cu un tub lateral cu robinet și o coloană *2* umplută cu inele Raschig se toarnă acid clorhidric concentrat. Deasupra coloanei se adaptează o pîlnie de separare *3*, în care se introduce acid sulfu-

Scanned with OKEN Scanner

ric concentrat. Acidul clorhidric gazos format se urcă prin coloană în contracurent cu acidul sulfuric, se usucă în contact cu acesta și se degajă prin tubul 4.

Gazele care se obțin mai dificil în laborator sau sînt necesare în cantități mari sînt livrate de producătorii din industrie în recipiente metalice (butelii) în care se află în stare comprimată.

2. PURIFICAREA GAZELOR

Spălarea. Purificarea gazelor, care are drept scop îndepărtarea picăturilor de apă și a impurităților gazoase, se realizează prin barbotarea gazului printr-o soluție spălătoare sau se trece gazul printr-o coloană umplută cu material solid (silicagel, alumină etc.). Substanțele întrebuințate, pentru purificare se aleg în funcție de natura impurității și natura gazului. De exemplu, urmele de oxigen care impurifică uneori azotul se îndepărtează prin barbotarea gazului în soluție alcalină de pirogalol care absoarbe oxigenul, iar urmele de alcooli inferiori sînt reținute de acidul sulfuric concentrat, prin formarea sulfaților acizi organici. Pentru ca operația de barbotare a gazelor să-și atingă scopul este necesar să se respecte o serie de condiții :

— între gazul și lichidul de purificare să se asigure un contact cît mai mare ;

— soluțiile absorbante nu trebuie să absoarbă gazul de purificat ;

— gazul trebuie să treacă prin vasul spălător cu o viteză mică ;

— soluțiile absorbante să se împrospăteze după un timp de întrebuințare deoarece prin absorbția impurităților ele se uzează.

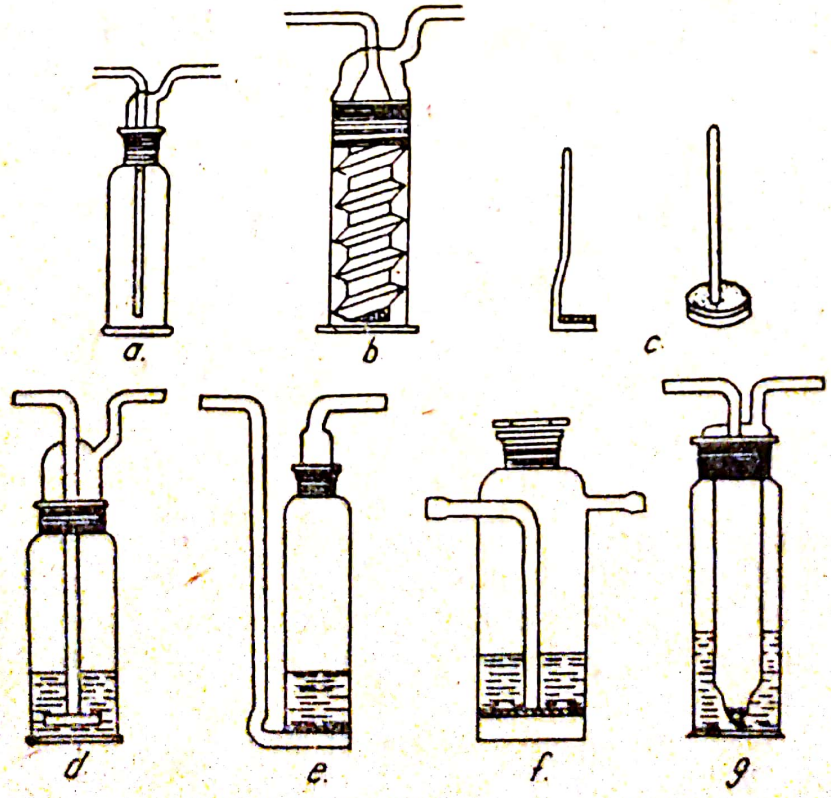


Fig. 30. Vase spălătoare pentru gaze.

Scanned with OKEN Scanner

Vasele în care se realizează purificarea gazelor prin barbotare sînt denumite *vase spălătoare*; ele au o formă alungită și sînt prevăzute cu un tub prin care gazul se introduce la fundul vasului și cu un alt tub prin care se evacuează gazul purificat (fig. 30).

Uscarea gazelor se face cu ajutorul agenților deshidratanți lichizi sau solizi : acid sulfuric concentrat, glicerină, clorură de calciu anhidră, anhidridă fosforică. Deshidratanții lichizi se introduc în vase spălătoare, iar cei solizi în tuburi (coloane) din sticlă în formă cilindrică sau în formă de *U*, închise la capete cu dopuri prevăzute cu tuburi de introducere și evacuare a gazului. Substanța solidă se introduce într-un strat uniform.

3. CAPTAREA ȘI DEPOZITAREA GAZELOR

Procedeul cel mai simplu de captare a gazelor în laborator este prinderea sub apă ; se realizează prin aducerea gazului printr-un tub îndoit într-o eprubetă care a fost umplută cu apă și apoi răsturnată într-un cristalizor cu apă. Prinderea sub apă este indicată pentru gazele care au o solubilitate foarte scăzută în apă : hidrocarburi, derivați halogenați ai hidrocarburilor etc.

Gazele care se pot folosi numai uscate sau care sînt solubile în apă (hidrogenul sulfurat) se prind sub mercur. Instalația cuprinde un tub umplut cu mercur *4* prevăzut la extremități cu două robinete care este introdus într-un vas cu mercur (fig. 31). Gazul se introduce prin capătul superior prin deschiderea robinetului *2*, se deschide apoi robinetul *3* și gazul împinge mercurul în vasul cu mercur, dezlocuindu-l din tub. Manipularea mercurului trebuie făcută cu foarte multă grijă din cauza toxicității mari a vaporilor de mercur. La presiune atmosferică gazele se păstrează în aparate, denumite *gazometre*, confecționate din sticlă sau metal (fig. 32).

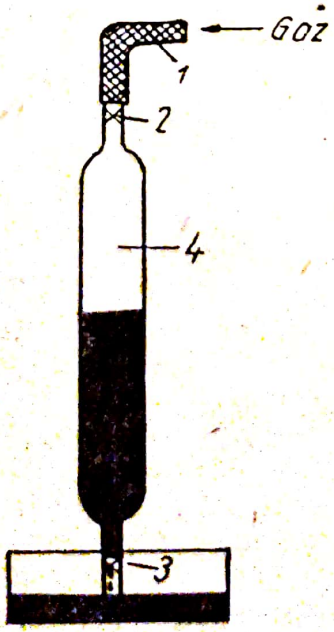


Fig. 31. Prinderea gazelor sub mercur.

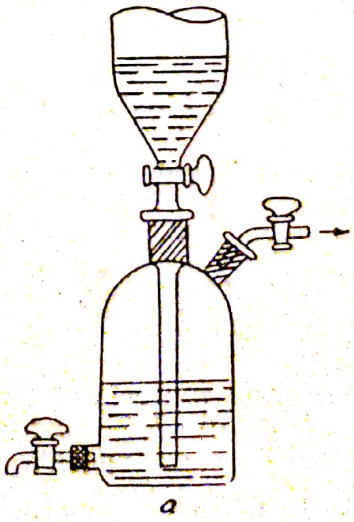


Fig. 32. Gazometre de laborator din sticlă.

În gazometru, gazele sînt în contact cu un lichid de umplere (apă, mercur, soluții de săruri). Gazometrul din sticlă se compune dintr-un flacon cilindric și o pîlnie mare în partea superioară a cărei coadă ajunge la fundul flaconului.

Modul de lucru : Se toarnă apă în pîlnie pînă iese prin robinetul din partea superioară a vasului, se închid toate cele trei robinete și se face legătura prin tubul lateral din partea inferioară a gazometrului cu vasul în care se prepară gazul. În timpul manipulării gazometrelor se iau măsuri de precauție pentru evitarea exploziilor și a accidentelor în general.

În afară de gazometre, gazele se îmbuteliază în recipiente special construite. Gazele care au temperaturile critice mult mai joase decît temperatura camerei, de exemplu oxigenul, azotul, hidrogenul se găsesc în recipiente în stare gazoasă. Cantitatea de gaz din recipient este proporțională cu presiunea gazului din interior.

Substanțele a căror temperatură critică este mai mare decît temperatura camerei, de exemplu amoniacul, bioxidul de sulf, se vor găsi în stare lichidă în recipiente.

Forma și dimensiunile recipientelor pentru gaze sînt standardizate. Acestea sînt fabricate în formă cilindrică, cu fundul bombat și avînd la capătul superior un filet standardizat. Fundul este prevăzut cu un suport sudat pentru ca recipientul să poată fi așezat vertical.

Recipientele sînt confecționate din oțel și au capacități diferite cuprinse între 2—60 l. Grosimea pereților este variabilă, în funcție de presiunea pe care trebuie să o suporte.

Fiecare recipient este prevăzut cu un ventil de închidere cu ajutorul căruia se reglează debitul gazului.

În timpul manipulării recipientelor sub presiune, trebuie să se ia măsuri preventive pentru evitarea șocurilor care pot provoca distrugerea ventilelor și explozii ale gazelor din interior. Trebuie, de asemenea, respectate cu stricteță măsurile de protecție a muncii și paza contra incendiilor cu privire la manipularea și folosirea gazelor sub presiune.

4. LUCRĂRI DE LABORATOR

a. Prepararea bioxidului de carbon

Obținerea bioxidului de carbon din $CaCO_3$ (marmură) **și HCl diluat :**

$$CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CO_2 \uparrow + CaCl_2 + H_2O$$

Prin tratarea carbonaților cu acizi se produce efervescență ; se preferă folosirea unor soluții diluate de acizi pentru a se regla cu ușurință debitul de gaz.

Substanțe și materiale : bucăți mici de marmură, HCl diluat soluție (1 : 1) preparată din HCl cu masă specifică 1, 12, sau soluție (1 : 4) preparată din HCl cu masă specifică 1, 13, soluție de $Ca(OH)_2$ sau $Ba(OH)_2$.

Ca *aparate* se folosesc : aparat Kipp, sau un balon Wurtz ori Erlenmeyer prevăzut cu o pîlnie picurătoare, vase de spălare cu apă și cu H_2SO_4 concentrat. Avînd la dispoziție această aparatură se poate obține un curent

Scanned with OKEN Scanner

continuu de bioxid de carbon. Cantități mai mici de gaz se pot prepara într-o eprubetă cu un tub lateral de degajare. Reacția se produce la rece ; bioxidul de carbon format se pune în evidență prin trecerea curentului de gaz într-o soluție de $Ca(OH)_2$, sau $Ba(OH)_2$, cînd se formează un precipitat alb de carbonat. Spălarea bioxidului de carbon se realizează prin trecerea sa printr-un vas spălător care conține apă și apoi prin alt vas cu acid sulfuric concentrat. Este interzisă uscarea pe hidroxizi alcalini, deoarece CO_2 este absorbit de către aceștia.

Culegerea gazului se efectuează în vase, prin deplasarea aerului sau a unei soluții de NaCl, ținîndu-se seama că este un gaz mai greu decît aerul.

Obținerea bioxidului de carbon prin arderea carbonului în oxigen

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Substanțe și materiale : cărbune, cilindru cu oxigen, clește metalic, soluție de $Ba(OH)_2$.

Modul de lucru. Cu ajutorul cleștelui metalic se introduce o bucată de cărbune aprins într-un cilindru plin cu oxigen. Se observă arderea cu o flacără mai vie a cărbunelui, iar prezența CO_2 format se evidențiază prin introducerea în cilindru după arderea cărbunelui a unei soluții de $Ba(OH)_2$, cînd se obține precipitatul alb de $BaCO_3$.

b. **Prepararea hidrogenului sulfurat**

Obținerea hidrogenului sulfurat din FeS și HCl diluat

$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$$

Substanțe și aparate : sulfură de fier (FeS), acid clorhidric (HCl) diluat soluție (1 : 1) preparată din HCl cu masă specifică 1, 12, soluție de $Pb(CH_3COO)_2$, aparat Kipp sau balon Würtz sau vas Edlenmeyer de trompă prevăzut cu pîlnie picurătoare. Se obține H_2S prin procedeul general și prezența sa se pune în evidență prin mirosul caracteristic sau prin înnegrirea unei hîrtii de filtru îmbibată cu soluție de $Pb(CH_3COO)_2$, datorită formării sulfurii de plumb.

O cantitate mică de gaz se poate prepara în eprubetă prevăzută cu tub lateral. Reacția are loc la rece.

Obținerea hidrogenului sulfurat prin încălzirea sulfurii de stibiu Sb_2S_3 cu HCl concentrat

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$$

Substanțe și aparatură : sulfură de stibiu, acid clorhidric concentrat, balon Würtz rezistent la încălzire, prevăzut cu pîlnie picurătoare.

Modul de lucru. Se introduce puțină stibină (Sb_2S_3) în bolanul Würtz și prin pîlnia picurătoare se adaugă treptat HCl concentrat. La încălzire se formează H_2S care poate fi pus în evidență analog experienței precedente.

În soluție de acid clorhidric diluat la rece și în prezența hidrogenului sulfurat reacția are loc în sens contrar :

$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S \longrightarrow Sb_2S_3 + 6\,HCl$$

Pentru a se pune în evidență reversibilitatea reacției de obținere a H_2S se procedează astfel :

Scanned with OKEN Scanner

Se introduce într-un cilindru puțină sulfură de stibiu (roșie-portocalie) și se adaugă HCl concentrat (greutate specifică 1, 19). Din reacție se formează $SbCl_3$ complet dizolvată și H_2S parțial dizolvat.

Prin adăugarea de apă distilată în cilindru se obține precipitatul roșu-portocaliu de sulfură de stibiu.

La efectuarea experiențelor de preparare a hidrogenului sulfurat trebuie să se ia în considerație următoarele caracteristici :

— H_2S este un gaz mai greu decît aerul, deci culegerea sa se poate face în vase ținute cu gura în sus, prin deplasarea aerului.

— H_2S este otrăvitor ; este deci obligatoriu ca toate experiențele în care este implicat să se efectueze sub nișă, luîndu-se toate precauțiile necesare.

— pentru spălarea gazului nu se vor utiliza vase spălătoare cu acid sulfuric, deoarece H_2S reduce H_2SO_4 și nici soluție de hidroxid, deoarece reacționează cu aceasta.

c. Prepararea acidului clorhidric

Obținerea acidului clorhidric din NaCl și H_2SO_4 concentrat

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl \quad (t° = 70—80\ °C)$$
$$NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl \quad (t° > 80\ °C)$$

Substanțe și aparatură : NaCl solidă, H_2SO_4 concentrat (92—93%), soluție de KOH, balon Würtz prevăzut cu pîlnie picurătoare, 5 vase spălătoare legate în serie, stativ, clemă, inel, sită de azbest.

Modul de lucru. Se realizează montajul din figura 33. În balonul Würtz se introduce NaCl solidă, în pîlnia picurătoare soluție de H_2SO_4, iar în vasele de absorbție apă și soluție de KOH.

Vasele de absorbție se pot improviza din borcane legate în serie și prezintă următorul conținut : primul și al patrulea vas sînt goale, al doilea și al treilea conțin apă distilată, pentru obținerea soluției apoase de acid clorhidric, iar ultimul vas de absorbție conține soluție de KOH, care are rolul

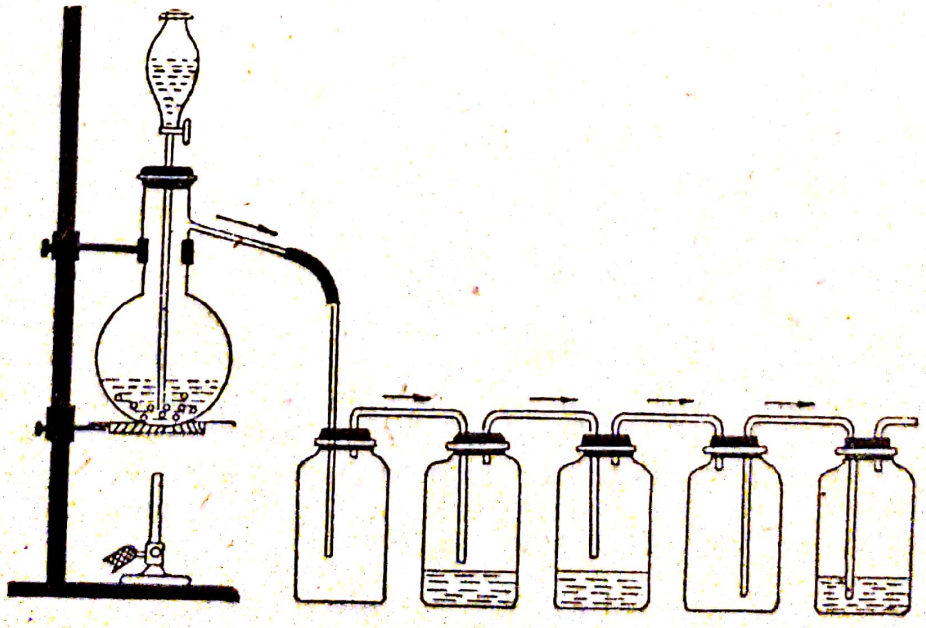


Fig. 33. Aparat pentru obținerea acidului clorhidric din clorură de sodiu și acid sulfuric concentrat.

Scanned with OKEN Scanner

de a reacționa cu excesul de HCl gazos nedizolvat. Borcanele goale îndeplinesc rolul unor vase de siguranță.

Din figură se observă că tuburile, prin care este condus HCl gazos în vasele cu apă distilată, nu se introduc în apă pentru a se evita sifonarea soluției de HCl dintr-un vas într-altul, ci ele se află cu cîțiva mm deasupra apei. În vasul cu soluție de KOH, tubul prin care vine HCl gazos se introduce în soluție.

După ce se termină experiența, cînd nu se mai degajă HCl, se întrerupe încălzirea, se demontează vasele de absorbție și se determină densitatea soluției de HCl obținute. Cunoscîndu-se densitățile din tabele, se determină concentrația procentuală și se poate calcula randamentul reacției.

Dacă se urmărește obținerea acidului clorhidric gazos, acesta se culege prin dezlocuirea aerului în vase ținute cu gura în sus.

În montajul descris mai sus, balonul Würtz poate fi înlocuit cu orice balon prevăzut cu pîlnie pentru alimentare și tub de evacuare, iar borcanele, cu diferite tipuri de vase spălătoare.

Obținerea acidului clorhidric din NH_4Cl și H_2SO_4

$$NH_4Cl + H_2SO_4 \longrightarrow NH_4HSO_4 + HCl$$

Substanțe și aparatură : NH_4Cl (sub formă de bucăți), H_2SO_4 tehnic, aparat Kipp.

Prin acest procedeu există posibilitatea obținerii unui curent continuu de acid clorhidric, la rece. Se introduce în aparatul Kipp clorură de amoniu și acid sulfuric tehnic și se continuă conform procedeului general.

Acidul clorhidric poate fi cules sub formă de gaz prin dezlocuirea aerului în diferite vase, sau sub forma unei soluții apoase prin dizolvarea HCl gazos în apă distilată.

Obținerea acidului clorhidric gazos prin deplasarea lui din soluție apoasă cu H_2SO_4 concentrat

Substanțe și aparatură : H_2SO_4 concentrat, HCl concentrat, balon Würtz sau vas Erlenmeyer de trompă, pîlnie picurătoare, vas spălător cu H_2SO_4, vase de culegere.

Se introduce în pîlnia picurătoare H_2SO_4 concentrat, iar în balonul sau vasul Erlenmeyer HCl concentrat. La contactul celor doi reactivi se obține HCl gazos care se usucă pe H_2SO_4 concentrat și apoi se culege în eprubete sau cilindri ținuți cu gura în sus. Cînd s-au umplut vasele se simte un miros înțepător și se degajă un fum alb (HCl este foarte higroscopic și condensează apa din atmosferă).

d. Prepararea acetilenei

Obținerea acetilenei prin tratarea carburii de calciu cu apă.

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Substanțe și aparatură : CaC_2, eprubetă prevăzută cu dop străbătut de un tub de degajare. Se introduc 2—3 bucăți de carbură de calciu într-o eprubetă uscată cu fundul perforat și se astupă eprubeta cu dopul. Prin introducerea în poziție verticală a eprubetei cu gura în sus într-un cristalizor cu apă, se obține acetilenă care poate fi pusă în evidență prin aprindere, cînd arde conform reacției :

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 7

METODE ŞI TEHNICI DE SEPARARE A SUBSTANŢELOR

A. GENERALITĂŢI

Majoritatea substanţelor chimice răspîndite în natură nu se găsesc în stare pură, ci în amestecuri care au grade de complexitate diferită. În mod asemănător, substanţele preparate în laborator sau în instalaţii tehnologice industriale nu sînt obţinute ca atare, ci alături de produsul principal se găsesc diverse substanţe impurificatoare de care trebuie separat. Caracterizarea materiilor prime sau a produşilor finiţi necesită efectuarea unor analize cantitative, care nu se pot efectua direct pe amestecuri complexe de substanţe. Din această cauză, de cele mai multe ori efectuarea unei analize este precedată de o separare şi o concentrare (dacă este necesară), după care urmează analiza chimică propriu-zisă.

Aşa se explică de ce metodele de separare şi izolare ale substanţelor chimice dintr-un amestec au făcut permanent obiectul preocupărilor chimiei şi de ce progresul chimiei a fost şi este în strînsă interdependenţă cu dezvoltarea acestor tehnici.

De asemenea, nu este de neglijat contribuţia pe care au adus-o dezvoltarea şi perfecţionarea tehnicilor de separare unor discipline înrudite sau unor domenii interdisciplinare.

Astfel, elaborarea metodelor de extracţie cu solvenţi au permis concentrarea şi implicit separarea unor substanţe chimice fără de care nu era posibilă dezvoltarea tehnologiilor nucleare, dezvoltarea electronicii etc.

O importanţă deosebită a tehnicilor de separare o constituie diversele posibilităţi de purificare pe care acestea le oferă.

De exemplu, recristalizările fracţionate, topirea zonală, distilarea la presiune redusă a substanţelor cu stabilitate termică scăzută permit purificarea avansată a unor compuşi organici de mare interes în domeniul farmaceutic în care concentraţii aparent nesemnificative de impurităţi pot deranja.

Reactivii chimici utilizaţi în analiza cinetică, în analiza enzimatică trebuie să aibă un grad ridicat de puritate. Fabricarea catalizatorilor, impune de asemenea găsirea unor metodologii de separare şi purificare a acestora.

Dacă iniţial metodele şi tehnicile de separare erau aplicate numai la scară de laborator, azi se găsesc tot mai mult extinse la scară de pilot,

Scanned with OKEN Scanner

sau pe instalație tehnologică ca atare. Astfel, extracția principiilor active * se efectua în trecut la scară redusă (laborator, pilot), în timp ce azi sînt construite instalații industriale pentru acest scop.

Dacă amestecul eterogen care trebuie separat este un produs natural solid, înainte de a trece la aplicarea unei anumite tehnici de separare se va efectua o pregătire (spălare, uscare, mărunțire) a materialului care urmează să fie prelucrat.

Cea mai importantă dintre operațiile preliminare care se efectuează asupra amestecului este mărunțirea.

MĂRUNȚIREA SOLIDELOR

Prin mărunțire (sfărîmare) se înțelege operația prin care se micșorează dimensiunile bucăților de material solid. Mărunțirea este o operație de mare utilitate, deoarece are drept consecință îmbunătățirea vizitei unor procese fizice (dizolvare, uscare, etc.), la care participă materialul supus mărunțirii, precum și creșterea considerabilă a vitezei reacțiilor chimice în care sînt angajate substanțele solide. În mod asemănător, prin mărunțirea materialului solid, se pot îmbunătăți randamentele unor procese de separare (extracție solid-lichid, sublimare, etc.). Uneori sfărîmarea substanțelor solide este determinată, la scară de laborator, numai de faptul că nu încap prin orificiile (de multe ori foarte mici) instalațiile de laborator.

Principial, mărunțirea constă în învingerea forțelor de coeziune dintre particulele care alcătuiesc corpul solid și crearea unor suprafețe noi. Prin mărunțire se realizează :

— reducerea dimensiunilor materialului solid pînă la limitele cerute de folosirea lui în laborator, pilot sau industrie ;

— desfacerea asociațiilor dintre diverși componenți ai materialului pe care îi pune în libertate (minereurile).

În funcție de tipul forțelor cu care se învinge coeziunea dintre particulele materialului, sfărîmarea poate fi obținută prin strivire, lovire, frecare sau despicare. Alegerea unui tip sau altul de forțe, este determinată de natura materialului supus sfărîmării, mai exact de duritatea lui.

Duritatea solidelor este o caracteristică a rezistenței materialelor și reprezintă un factor important pentru operația de mărunțire. Duritatea se exprimă în scara convențională a lui Mohs, după cum urmează : *talc = 1, ghips = 2 ; calcit = 3 ; fluorit = 4 ; apatit = 5 ; feldspat = 6 ; cuarț = 7 ; topaz = 8 ; corindon = 9* și *diamant = 10.*

Operația de mărunțire se caracterizează cu ajutorul *gradului de mărunțire n*, care exprimă raportul dintre diametrul maxim al particulelor înainte de sfărîmare, $D_{inițial}$, și diametrul maxim al particulelor după mărunțire d_{final} :

$$n = \frac{D_{inițial}}{d_{final}}$$

* Substanța chimică cu acțiune terapeutică care se extrage din plante.

În laborator, pentru mărunțirea materialelor solide se folosesc *mojarele*; pentru compuși cu duritate mică se folosesc mojarele de sticlă și porțelan, iar pentru compuși mai duri, mojarele confecționate din oțel și agat. Cantitatea de substanță supusă mărunțirii nu trebuie să fie prea mare pentru a evita pierderile de substanță în afara mojarului și pentru a putea realiza o mărunțire omogenă.

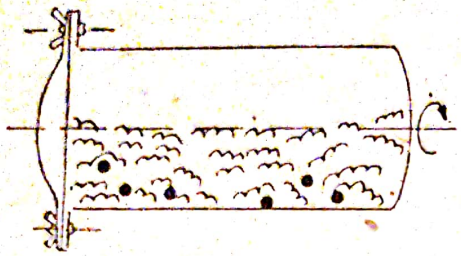


Fig. 34. Moară cu bile.

Dacă se supune mărunțirii o substanță necunoscută se recomandă să se facă mai întîi cîteva testări pe porțiuni mici de substanță pentru a preveni eventuale explozii, aprinderi etc. De asemenea, căldura care se degajă în timpul mojarării, poate provoca descompunerea substanțelor puțin stabile.

Mărunțirea cu ajutorul mojarului poate fi mecanizată, dacă pistilului i se imprimă o mișcare de „du-te-vino", iar mojarului o mișcare circulară.

Pentru a mărunți cantități mai mari de material solid se folosesc *morile* de diverse construcții, ale căror dimensiuni sînt mult reduse față de cele utilizate în industrie. Se folosesc așa numitele *„mori miniaturizate"*.

Morile cu bile (fig. 34) sînt construite dintr-un material dur sub forma unui tambur care execută o mișcare de rotație avînd capac etanș, demontabil, în interiorul căruia se introduce materialul de mărunțit împreună cu un număr de bile confecționate din material dur (porțelan, oțel etc.).

În afara acestui tip de mori, în laboratoarele de chimie se folosesc și altele care în pricipiu funcționează ca și cele din industrie (mori vibratoare, mori coloidale etc.).

B. SEPARĂRI MECANICE

1. SORTARE, CERNERE

După mărunțire, dimensiunile particulelor obținute pot fi diferite. Deoarece atît în procesele industriale, cît și în cele de laborator se întrebuințează materii prime cu granulele de o anumită dimensiune, se impune efectuarea operației de *sortare*. *Prin operația de sortare se separă, în clase, granulele care au aproximativ aceleași caracteristici.* Din această cauză sortarea este numită, în ultimul timp, din ce în ce mai mult *clasare*.

Clasarea se poate realiza prin două metode diferite :

— *clasarea volumetrică ;*

— *clasarea gravimetrică.*

Clasarea volumetrică se realizează pe baza diferenței de dimensiune (volum), iar clasarea gravimetrică, pe baza diferenței dintre vitezele limită de cădere în fluide a granulelor de diferite dimensiuni.

În laborator este aplicată cu precădere clasarea volumetrică.

Pentru efectuarea clasării volumetrice se folosesc grătare, ciururi și site. În principiu, aceste trei dispozitive sînt foarte asemănătoare, deosebindu-se numai prin dimensiunile ochiurilor și diametrele sîrmei din care sînt confecționate. Grătarele au dimensiunile cele mai mari, iar sitele cele mai mici.

Scanned with OKEN Scanner

Operația de clasare constă în trecerea materialului pentru clasat pe o suprafață perforată. Granulele mai mici decît ochiurile ciurului, sitei sau grătarului vor trece prin acestea, constituind ceea ce se numește *trecerea*, iar cele cu dimensiuni mai mari vor rămîne pe suprafața perforată constituind *refuzul*.

Dacă o instalație de clasare va avea n suprafețe perforate (site, grătare etc.) cu ochiuri de dimensiuni diferite se vor obține $n+1$ clase.

Realizarea practică a clasării volumetrice se poate realiza în trei variante : prin refuz, prin trecere și clasarea mixtă.

Varianta prin refuz. În cadrul acestei variante, materialul mărunțit este adus pe o suprafață perforată (sită) cu dimensiunile cele mai mari ; prin ochiurile ei trec granulele mai mici sau cel mult egale cu ochiurile suprafeței, iar restul materialului va constitui *refuzul*. Granulele care au trecut vor ajunge pe o nouă suprafață cu ochiuri mai mici, plasată dedesubtul primei unde de asemenea rezultă un refuz și o trecere, continuînd în același mod pînă la ultima sită, care are ochiurile cu cea mai mică dimensiune. Această variantă de clasare prezintă avantajul că materialul de dimensiuni mari este îndepărtat odată cu primul refuz.

Varianta prin trecere. Suprafețele perforate (cu ochiuri de dimensiuni diferite) sînt așezate în prelungire, prima suprafață avînd dimensiunile ochiurilor cele mai mici. Materialul mărunțit va circula întîi pe suprafața cu ochiurile cele mai mici, refuzul continuînd să alunece pînă la suprafața cu ochiurile cele mai mari.

Această variantă prezintă față de prima dezavantajul că granulele cele mai mari sînt ultimele îndepărtate de pe suprafața perforată. În schimb se separă la început granulele cu dimensiunile cele mai mici.

Clasarea mixtă. Pentru a îmbina avantajele primei variante cu ale celei de-a doua, se folosește și a treia variantă a *clasării mixte*.

Aparatele de clasare volumetrică sînt *grătarele, ciururile și sitele*, care după modul de funcționare sînt fixe și mobile.

În ultimul timp s-au fabricat o serie de *ciururi rotative*, care au suprafața de cernere în formă de tambure ; cele care utilizează varianta de clasare prin refuz au suprafețele perforate așezate concentric, iar cele care aplică varianta prin trecere le au așezate în prelungirea tamburului.

După ce amestecul eterogen complex a fost mărunțit și sortat se poate trece la separarea constituenților lui.

2. SEPARAREA PRIN ALEGEREA MANUALĂ

Această tehnică de separare se bazează pe existența unor caracteristici net deosebite între substanțele care urmează să fie separate, așa cum sînt : culoarea, luciul, sistemul de cristalizare etc. În cazul unor analize chimice este mai recomandat să se efectueze analiza separată a unei substanțe decît a unui amestec. Din aceste motive, în cazul analizei unor roci, se separă mai întîi mineralele care o alcătuiesc și după aceea se analizează fiecare mineral în parte.

Dacă dimensiunile granulelor sînt foarte mici, se apelează la lupă sau la microscop și cu ajutorul unei pensete se aleg manual mineralele care alcătuiesc, de exemplu, roca de analizat. Procedeul este totuși greoi.

Scanned with OKEN Scanner

a. Separarea electrostatică

Dacă unul din componenţii amestecului are proprietăţi electrostatice diferite, acesta se poate separa într-un cîmp electric de restul constituenţilor amestecului. *Proprietăţile electrostatice* ale corpurilor rezidă, de fapt în *conductivităţile electrice* diferite ale acestora.

Diferenţele dintre conductivităţile electrice ale corpurilor pot fi mărite prin aplicarea unui tratament termic sau tratarea cu substanţe anorganice care au capacitatea de a mări sau de a scădea conductivitatea.

b. Separarea magnetică

Se consideră un amestec format din pilitură de fier, floare de sulf şi nisip. Acest amestec se aşază pe o suprafaţă plană. Dacă se apropie un magnet permanent de amestecul menţionat, pilitura de fier va fi atrasă de magnet, fiind după aceea îndepărtată mecanic, prin răzuire. Folosind în locul magnetului permanent un electromagnet, care are o putere mult mai mare, va creşte considerabil eficienţa separării, deoarece intensitatea cîmpului magnetic a electromagnetului va fi funcţie de valoarea intensităţii curentului care traversează bobina electromagnetului.

Pe baza reglării intensităţii cîmpului magnetic este posibilă şi separarea altor substanţe chimice care au susceptibilitatea magnetică (mărime fizică ce caracterizează capacitatea de magnetizare) mai mică (wolfram, mangan etc.) decît a fierului.

Separarea magnetică este procedeul principal de separare al minereurilor de fier în produsele principale (oxizii de fier), care sînt paramagnetice şi sterilul minereului care este constituit din silicaţi, carbonaţi de calciu şi magneziu etc., care sînt diamagnetice.

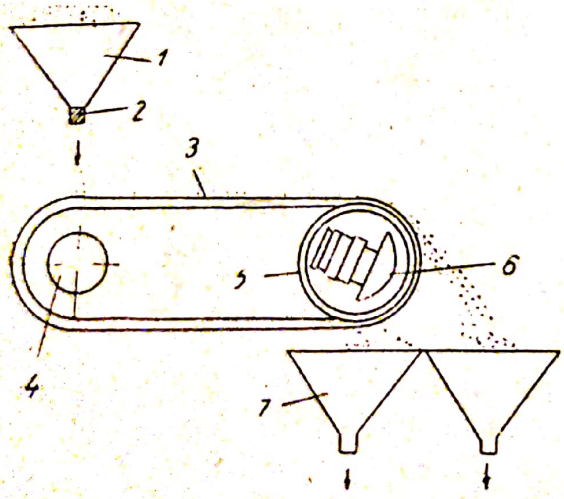


Fig. 35. Separator magnetic.

Schema de principiu, a unui separator magnetic este reprezentată în figura 35. Acest separator poate funcţiona şi în flux continuu. Materialul mărunţit este adus în buncărul *1* şi trecut prin dozatorul *2*, din care cade direct pe banda transportoare *3*. Banda transportoare este întinsă prin intermediul a două tambure *4* şi *5*, primul avînd rolul de a antrena banda în sensul indicat de săgeata din figură. Tambului 5 este confecţionat dintr-un material nemagnetizabil, în interiorul căruia se află o serie de magneţi ficşi *6*. Acest tambur are şi rolul de întinzător al benzii transportoare. Materialul transportat pe bandă ajunge la capătul ei şi intră în cîmpul magnetic al tamburului *5*. Substanţele magnetizabile vor fi atrase de magneţii din interior atîta timp cît banda va fi în contact cu tamburul 5, după care granulele nu vor mai fi atrase şi vor cădea datorită gravitaţiei în vasul de prindere *6*. Substanţele care nu sînt magnetizabile (de exemplu, sterilul unui minereu) nu vor fi atrase de magnet şi se vor separa la început în vasul de prindere *7*.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se preveni eventuala magnetizare indusă (dacă materialul este foarte fin mărunțit) a substanțelor diamagnetice, amestecul ce urmează să fie separat se introduce într-un tub de sticlă umplut cu un lichid cu coeficientul de frecare mic (apă, benzen, toluen etc.), iar la capătul lui se plasează tamburul-magnet.

3. SEDIMENTARE ȘI DECANTARE

Sedimentarea este operația de separare a unei suspensii în cele două părți componente, prin depunerea substanțelor solide sub influența gravitației.

Dacă suspensia a fost formată prin dispersia unui solid în masa unui lichid, prin sedimentare se separă cele două părți componente : solidul se depune la baza vasului, iar lichidul de deasupra devine limpede.

Operația de îndepărtare a lichidului de deasupra sedimentului este numită *decantare*.

Operația de decantare se folosește mai mult în industrie. În laborator se recomandă, mai ales în scopul purificării unor reactivi tehnici.

Dacă se lucrează cu suspensii fine, care se depun încet, acest proces poate fi accelerat folosind *centrifugarea*.

Centrifugarea este operația de separare a sistemelor eterogene lichide, care folosește forța centrifugă.

Forța centrifugă a unui corp de masă *(m)* în care se mișcă pe o traiectorie curbă de rază *(r)* cu viteza *(v)* este dată de expresia :

$$F_c = m\frac{v^2}{r}.$$

Pentru cazul particular al mișcării circulare F_c devine :

$$F_c = mw^2r = m(2\pi n)^2 r,$$

în care w este viteza unghiulară, iar n numărul de rotații pe minut.

Scriind expresia forței gravitaționale :

$$G = mg$$

și comparînd-o cu expresia forței centrifuge se deduce că w^2r sau v^2/r reprezintă *accelerația normală*, în direcția razei particulei în mișcarea de rotație. Se deduce ușor din relație că F_c este cu atît mai mare cu cît este mai mare masa corpului, raza de rotație și viteza unghiulară.

Raportul dintre cele două forțe (centrifugă și gravitațională), care acționează asupra unui corp de masă m este numit *factor de eficacitate* și este egal cu raportul accelerațiilor respective, după cum reiese din relația următoare :

$$I = \frac{F_c}{G} = \frac{v^2}{r} = \frac{w^2r}{g} = \frac{4\pi^2}{g}n^2r.$$

Cu cît acest factor de eficacitate va avea o valoare mai mare cu atît separarea prin centrifugare va fi mai eficace.

Scanned with OKEN Scanner

Operația de centrifugare se realizează cu ajutorul *centrifugelor* și al *ultracentrifugelor*. Centrifugele din laborator pot fi acționate manual sau electric.

4. FILTRAREA

Filtrarea este operația prin care se separă două faze ale unui amestec eterogen solid-lichid cu ajutorul unui *material poros* (suprafață filtrantă). De obicei filtrarea servește la separarea unei faze solide de o fază lichidă sau gazoasă, dar în anumite cazuri acest procedeu este utilizat și pentru separarea a două faze lichide sau a unei faze lichide de una gazoasă. Atît în laborator, cît și în industrie, filtrarea este o operație la care se recurge în mod curent, în scopul preparării soluțiilor, efectuării sintezei, cristalizării și purificării substanțelor solide și în analiza chimică calitativă și cantitativă.

Procesul de filtrare este influențat de o serie de factori de care trebuie să se țină seama pentru efectuarea lui corectă, și anume :

— mărimea suprafeței filtrante ;

— porozitatea materialului filtrant ;

— presiunea între cele două fețe ale stratului filtrant ;

— caracteristicile componentului solid al amestecului de filtrat (omogenitate, compresibilitate, densitate) ;

— temperatura etc.

Viteza operației de filtrare crește prin folosirea unei suprafețe filtrante mai mari, prin creșterea presiunii deasupra masei filtrante sau prin aspirarea filtratului (filtrare sub presiune redusă).

Ridicarea temperaturii, de cele mai multe ori, accelerează filtrarea, datorită scăderii viscozității fazei lichide.

a. Filtrarea la presiunea atmosferică

Separarea fazelor se realizează datorită presiunii hidrostatice a lichidelor care trec prin filtru. Comparativ cu filtrarea sub presiune sau filtrarea la presiune scăzută, această filtrare decurge mai lent și nu asigură o separare completă a celor două faze ; operația intervine cu precădere în procesul de purificare a substanțelor prin recristalizare, la separarea unei substanțe solide care a servit la uscarea unui lichid etc.

Pentru efectuarea filtrării se folosesc *pîlniile de filtrare*, cu dimensiuni diferite, confecționate din sticlă și uneori din metal sau materiale plastice. Coada pîlniilor poate fi lungă și subțire, cînd acestea servesc în scopuri analitice sau este scurtă și cu diametru mare, pentru evitarea astupării acesteia cu cristale. Pereții tuturor tipurilor de pîlnii menționate formează un unghi de circa 60°.

Ca material filtrant se folosesc diferite tipuri de hîrtie de filtru.

În scopul efectuării *filtrării calitative* se utilizează coli de hîrtie de filtru calitativă, iar pentru *filtrări cantitative*, rondele cu diametre între 5 și 16 cm din hîrtie de filtru cantitativă.

Scanned with OKEN Scanner

Hîrtia de filtru calitativă lasă reziduu la calcinare, în timp ce hîrtia cantitativă nu lasă reziduu.

Filtrele pot fi *simple* sau *cutate*, în funcţie de compoziţia lichidului de filtrat. Soluţiile foarte diluate care se manipulează în filtrările analitice trec cu uşurinţă prin filtre simple (netede), iar majoritatea soluţiilor cu care se operează în laboratoarele de chimie organică şi anorganică trec

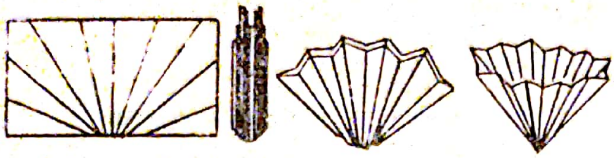


Fig. 36. Confecţionarea filtrului cutat.

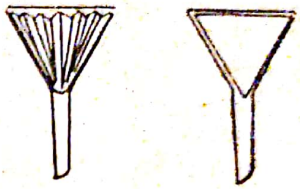


Fig. 37. Aşezarea hîrtiei de filtru.

prin filtre cutate, care au o suprafaţă de filtrare mai mare şi deci permit o viteză de filtrare mai mare.

Pentru confecţionarea unui filtru simplu se ia o coală de hîrtie de filtru pătrată şi se îndoaie de două ori ; capetele filtrului se rotunjesc cu foarfeca şi apoi filtrul se deschide, luînd aspectul unui con.

Filtrul cutat se realizează prin plierea, prin îndoituri succesive pe o parte şi cealaltă a hîrtiei de filtru îndoită în două (fig. 36). După tăierea capetelor filtrului, se suflă puternic asupra acestuia pentru a-i da forma unei pîlnii şi pentru ca eventualele impurităţi să rămînă înăuntrul său. Filtrul se taie astfel încît marginea lui să fie situată cu 3—5 mm sub marginea pîlniei (fig. 37).

Filtrul confecţionat se aşază în pîlnie, se umectează cu apă distilată sau un alt solvent în funcţie de solventul suspensiei şi apoi se efectuează filtrarea propriu-zisă. Pentru realizarea unei filtrări rapide este necesar ca pîlnia să fie permanent plină cu suspensie, avînd grijă totodată ca nivelul suspensiei să fie cu cîţiva mm mai scăzut decît înălţimea filtrului. În timpul filtrării coada pîlniei trebuie să fie plină cu lichid pentru ca viteza de filtrare să nu fie scăzută de prezenţa bulelor de aer, care îngreuiază curgerea.

b. Filtrarea sub presiune scăzută

Filtrarea sub presiune scăzută (sub vid) este o tehnică foarte uzuală în laboratorul de chimie organică şi anorganică, deoarece se realizează separarea completă a substanţelor solide de lichid. Caracteristică acestei tehnici este viteza de filtrare mare, datorită creşterii diferenţei între presiunea existentă, între faţa superioară şi cea inferioară a filtrului. Dispozitivele pentru filtrarea la presiune scăzută se compun dintr-o pîlnie de filtrare la vid şi un vas în care se colectează filtratul.

Presiunea redusă se realizează cu o trompă de apă sau cu pompe de vid. Tipul cel mai utilizat de pîlnie de vid este *pîlnia Büchner*. Aceasta prezintă o placă de porţelan perforată pe care se aşază o rondelă de hîrtie de filtru calitativă cu un diametru puţin mai mic decît diametrul plăcii. Uneori hîrtia de filtru este înlocuită cu alte mase filtrante, de exemplu ţesătură din azbest, celuloză, sticlă, dacă lichidul care trebuie filtrat este

Scanned with OKEN Scanner

corosiv. Filtrările cantitative la vid se efectuează în special prin mase poroase. În acest scop se folosesc creuzetele cu masă filtrantă sau pîlniile care folosesc ca material filtrant *plăci de sticlă poroasă* (fig. 38).

Filtrele din sticlă poroasă au avantajul că sînt rezistente față de soluțiile foarte fierbinți sau cu aciditate mare, care atacă hîrtia de filtru, dar prezintă dezavantajul că sînt atacate de soluțiile concentrate de baze.

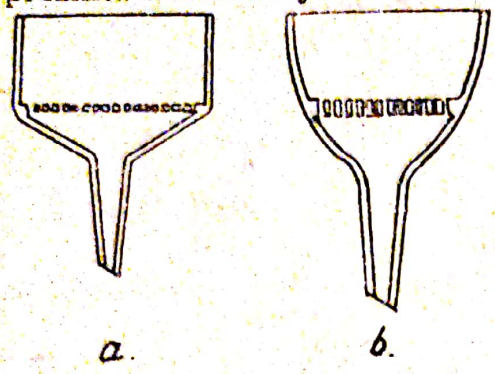


Fig. 38. Pîlnii pentru filtrare în vid : *a* și *b* — pîlnii Büchner.

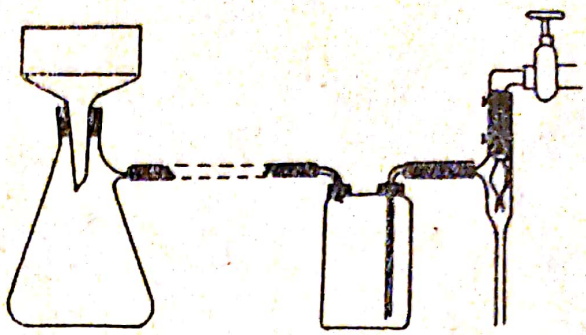


Fig. 39. Legarea dispozitivului de filtrare la trompa de apă.

Curățirea filtrelor din sticlă poroasă se face prin trecerea unui jet de apă în sens opus filtrării. Dacă prin acest procedeu nu se pot îndepărta complet impuritățile reținute pe filtru, acestea se vor dizolva la rece sau la cald într-un solvent adecvat, sau se tratează filtrul cu amestec sulfocromic sau cu acid azotic fierbinte.

Vasele în care se colectează filtratul la filtrările sub presiune redusă se numesc *„vase de trompă"* ; ele sînt confecționate din sticlă cu pereții groși și prezintă un tub lateral pentru racordarea la trompa de apă. Dispozitivul de filtrare se montează în vasul de trompă prin intermediul unui dop de cauciuc etanș. Uneori între vasul de trompă și trompa de apă se intercalează un vas de siguranță (fig. 39) pentru evitarea pătrunderii apei în filtrat în cazul unei scăderi bruște a presiunii apei.

5. DIALIZĂ ȘI ELECTRODIALIZĂ

Dializa și electrodializa sînt metode de separare, care se bazează pe proprietatea membranelor semipermeabile de a lăsa să treacă prin porii lor numai moleculele cu dimensiuni mici, reținîndu-le pe cele mari.

A. DIALIZĂ

Dializa este procedeul de separare a componenților unui amestec prin difuziunea acestora cu viteze diferite, prin membrane semipermeabile, sub acțiunea unui gradient de concentrație.

Viteza de difuziune a unei substanțe printr-o membrană este direct proporțională cu aria membranei, cu timpul și cu diferența de concentrație de o parte și de alta a membranei.

Membranele semipermeabile prin care se face dializa pot fi simple, sau prevăzute cu un suport. Ultimele se obțin prin fixarea materialului membranei pe un suport din hîrtie de filtru, site metalice, plăci din sticlă poroasă sau din porțelan poros, materiale textile.

Scanned with OKEN Scanner

Membranele se confecționează din celofan, gelatină, pergament, soluții de nitroceluloză sau acetil celuloză.

Membranele simple din *colodiu* se obțin prin turnarea coloidului pe o suprafață curată din sticlă și desprinderea membranei după uscare. De obicei membrana se păstrează pînă la folosire sub apă.

Foițele de celofan se întrebuințează în mod curent pentru efectuarea dializei. S-a constatat că celofanul cu o grosime medie permite trecerea

Fig. 40. Dializa simplă — sacul de celofan.

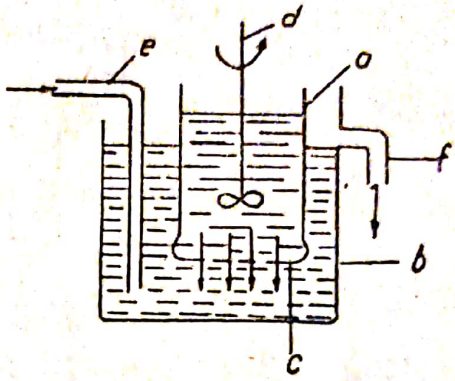


Fig. 41. Schema unui aparat de dializă.

unor substanțe cu o masă moleculară pînă la 10 000 (de exemplu protidele), de unde reiese că nici proteinele cele mai simple nu pot fi dializabile. Prin tratarea celofanului cu alcalii se realizează mărirea porilor și în consecință este posibilă trecerea substanțelor cu masă moleculară pînă la 20 000.

Hîrtia de pergament se folosește pentru dializă după ce, în prealabil, s-a introdus într-o soluție de acid sulfuric 50%, timp de maximum un minut și se spală apoi cu apă de la robinet.

Cel mai simplu dispozitiv de dializă este *sacul de celofan* (fig. 40). În sacul de celofan se introduce soluția de dializat astfel încît aceasta să ocupe maximum 2/3 din volumul sacului. Sacul se așază într-un vas mai mare cu apă, de preferat curgătoare. Viteza de dializă crește prin rotirea lentă a sacului. În figura 41 se prezintă schema unui dispozitiv experimental de dializă. Se introduce soluția în vasul cilindric *a* care este despărțit de cuva *b* prin membrana semipermeabilă *c*. Componenții soluției care au molecule mici trec în cuva *b*, în timp ce produșii macromoleculari reprezentați de polizaharide, proteine, etc., rămîn în cilindrul *a*. Soluția este omogenizată continuu cu ajutorul agitatorului *d*, și pentru menținerea gradientului de concentrație între cele două spații *a* și *b* se realizează circuitul continuu al apei în vasul *b*.

B. ELECTRODIALIZA

Este o operație de dializă, în care trecerea ionilor cu masă moleculară mică este accelerată prin aplicarea unui cîmp electric. Electrodializa servește în special pentru obținerea în stare pură a unui compus care se află în amestec cu săruri ionizate.

Schema simplificată a unui aparat pentru electrodializă este prezentată în figura 42.

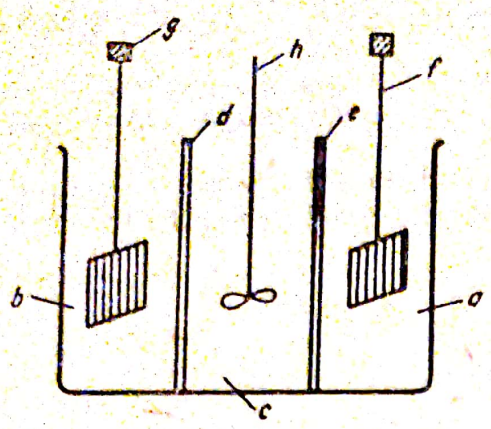


Fig. 42. Schema simplificată a unui aparat pentru electrodializă.

În spațiul intermediar *c* se introduce amestecul supus separării. Electrozilor *f* și *g* situați în spațiul anodic *a*, respectiv spațiul catodic *b* li se aplică o diferență de potențial. Ionii componenților difuzabili vor migra spre polul de sens opus cu o viteză dependentă direct de mărimea diferenței de potențial stabilită între electrozi și de mobilitatea ionilor respectivi. În scopul evitării temperaturii în spațiile electrozilor, se realizează o circulație continuă a apei în electrodializor.

C. SEPARAREA PRIN PRECIPITARE

Reacția de precipitare este una din cele mai vechi posibilități folosite pentru separarea chimică a unor substanțe. Precipitarea se realizează prin adăugarea unui reactiv (*reactiv de precipitare*) peste soluția unui compus solubil cu care va interacționa și va conduce la formarea unei combinații greu solubile. Această combinație se numește *precipitat* și se va depune.

Astfel, dacă se va adăuga peste soluția clorurii de bariu, acid sulfuric diluat se va forma sulfatul de bariu, care este greu solubil și care se va depune.

Formarea precipitatului are loc în mai multe etape :

— În prima etapă se formează sulfatul de bariu, care rămîne în continuare în soluție, soluție care devine ulterior, prin formarea altor molecule de $BaSO_4$, saturată și suprasaturată. Starea de suprasaturare fiind nestabilă conduce la formarea unor *germeni de cristalizare*.

— În etapa următoare, în jurul acestor germeni de cristalizare se depun alte molecule ale substanței greu solubile, determinînd în acest fel *creșterea cristalului*. Numărul de centri (germeni) de cristalizare va determina dimensiunile cristalelor care alcătuiesc precipitatul.

După aspect, precipitatele pot fi : cristaline și gelatinoase.

Factorii care influențează reacția de precipitare acționează asupra soluției sau asupra precipitatului sau asupra amîndurora.

Factorii care acționează asupra soluției sînt :

— ioni străini existenți în soluție ;
— excesul de ion precipitant (SO_4^{2-} în exemplul prezentat) ;
— *p*H-ul soluției ;
— procesele de hidroliză ;
— natura dizolvantului etc.

Factorii care acționează asupra precipitatului sînt :

— temperatura ;
— gradul de hidratare al precipitatelor ;
— reacțiile chimice care se produc în precipitate etc.

Scanned with OKEN Scanner

În scopul obținerii unor precipitate cu granule mari se execută reacțiile la cald, excepție făcînd precipitatele a căror solubilitate crește cu temperatura (de exemplu $PbCl_2$).

Reactivul precipitant se adaugă în porții mici și sub agitare. După ce s-a adăugat întreaga cantitate de reactiv calculată se mai adaugă un mic exces pentru a asigura o precipitare completă.

Excesul de reactiv nu trebuie să fie prea mare pentru a nu provoca dizolvarea precipitatului. Astfel, dacă se precipită ionii de argint sub formă de clorură, conform reacției :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

se va depune preciptatul AgCl pe fundul vasului de reacție. Dacă se adaugă un exces de ioni Cl^-, precipitatul se va dizolva datorită unui proces de complexare :

$$AgCl + 3\ Cl^- \rightarrow [Ag(Cl)_4]^{3-}$$

Deci, atunci cînd se obțin precipitate care au proprietatea de a se dizolva în exces de reactiv, trebuie să se adauge numai cantitatea strict necesară de agent precipitant.

D. SEPARĂRI PRIN DISTILARE ȘI RECTIFICARE

Distilarea este operația de separare a componenților unui amestec pe baza diferenței de volatilitate a acestora, prin fierberea amestecului și condensarea vaporilor care se formează cu ajutorul unui agent de răcire.

Distilarea servește la purificarea substanțelor lichide prin separarea impurităților mai ușor sau mai greu volatile decît substanța respectivă, sau la separarea unui amestec de lichide care prezintă puncte de fierbere diferite.

Cînd se încălzește amestecul a două sau mai multe lichide miscibile, componenții amestecului se transformă succesiv în vapori, în ordinea crescîndă a temperaturilor de fierbere. Pe parcursul distilării unui component, temperatura amestecului se menține constantă. O separare completă a unui amestec de lichide se realizează numai printr-o singură distilare (simplă) dacă există o diferență mare între temperaturile de fierbere ale componenților (mai mare de 100 °C).

În cazul în care această condiție nu este îndeplinită, separarea trebuie efectuată prin distilare *fracționată*, adică prin repetarea celor două etape succesive vaporizarea și condensarea de mai multe ori.

Această operație se efectuează în instalații speciale denumite *coloane de fracționare* sau de *rectificare*. Substanțele care la temperatura lor de fierbere se descompun parțial sau total se supun *distilării la presiune redusă* (la vid) cînd volatilizarea are loc la o temperatură mult mai scăzută decît punctul de fierbere al acestor substanțe.

Uneori vaporizarea amestecului care se distilă este produsă de vapori calzi ai apei sau ai altor lichide și procedeul de separare este denumit *antrenare cu vapori*.

Scanned with OKEN Scanner

Distilarea simplă este operaţia prin care se separă amestecurile de lichide cu temperaturi de fierbere foarte diferite sau unii solvenţi de reziduurile nevolatile.

Aparatura pentru distilarea simplă, accesibilă oricărui laborator se compune dintr-un balon de distilare *1*, un refrigerent *2*, vase în care se colectează fracţiunea care se distilă (distilatul *5*, fig. 43), termometrul *3* şi sursa de căldură.

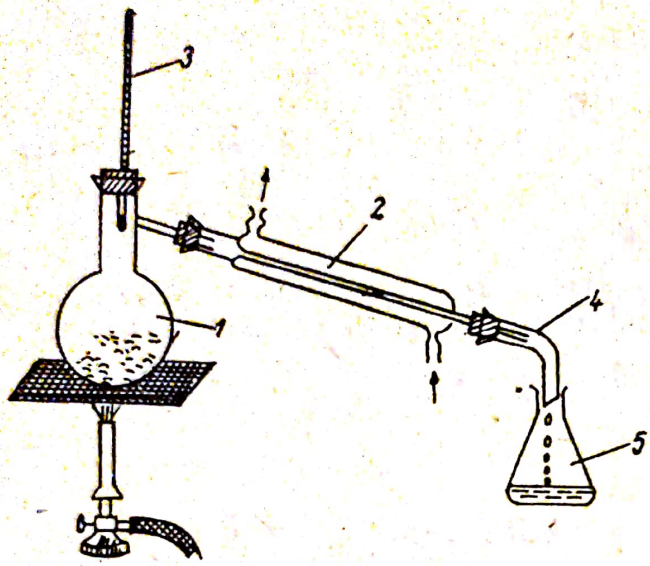


Fig. 43. Instalaţia simplă de distilare.

Balonul de distilare este de *tip Würtz* sau un balon cu fund rotund prevăzut cu un *cap de distilare tip Würtz*. În gîtul balonului de fracţionare se introduce un termometru astfel încît rezervorul lui să fie situat în dreptul tubului lateral al balonului de fracţionare, în vaporii lichidului care distilă. Termometrul va înregistra astfel exact temperatura vaporilor care distilă şi vor fi condensaţi.

Tipul de *refrigerent* utilizat se alege în funcţie de natura substanţei care distilă. Cel mai simplu refrigerent folosit pentru lichidele cu puncte de fierbere mai mici de 120 °C este *refrigerentul Liebig* ; un tub central, înconjurat de un manşon prin care circulă un curent continuu de apă rece. La capătul inferior al refrigerentului se montează etanş vasul de colectare (balon sau flacon Erlenmeyer).

În cazul lichidelor cu puncte de fierbere mai mari de 120°, refrigerentul cu apă este înlocuit cu un tub de sticlă mai lung numit *refrigerent de aer* deoarece este răcit de aerul atmosferic.

Soluţia de distilat se introduce în balonul de distilare pînă la maximum 2/3 din volumul acestuia şi în lichid se adaugă cîteva granule de porţelan poros, în scopul evitării supraîncălzirilor şi uniformizării fierberii. Sursele de căldură sînt diferite, în funcţie de punctele de fierbere ale lichidelor respective.

Lichidele mai uşor volatile (eterul p.f.=35 °C, alcoolul etilic p.f.=78 °C, etc.) se încălzesc pe baie de apă.

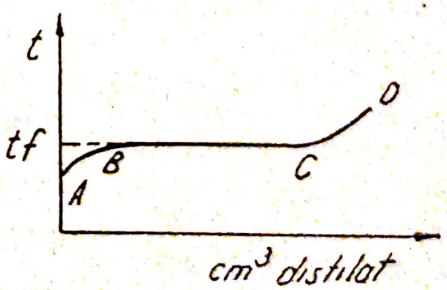


Fig. 44. Graficul unei distilări simple.

Lichidele care fierb la temperaturi mai mari de 100 °C se încălzesc la flacăra unui bec de gaz pe sită sau infraroşu. Pentru temperaturi mai mari de 200 °C se folosesc *băile cu ulei.*

Graficul unei distilări simple este reprezentat în figura 44. Porţiunea *AB* a curbei, reprezintă *capul* distilării şi corespunde impurităţilor cu puncte de fierbere mai scăzute decît substanţa care distilă.

Scanned with OKEN Scanner

Porțiunea *BC* reprezintă *mijlocul distilării*, care conține substanța pură care distilă la temperatura de fierbere constantă.

Ultima porțiune a curbei, *CD*, corespunzătoare *coadei distilării* redă domeniul în care distilă impuritățile cu un punct de fierbere mai ridicat decît substanța de purificat. Este necesar ca cele trei fracțiuni să se culeagă în vase diferite.

2. DISTILAREA FRACȚIONATĂ

Amestecurile ai căror componenți au puncte de fierbere apropiate nu pot fi separate în mod eficient printr-o singură distilare simplă. Practic, se colectează separat mai multe fracțiuni de distilat în funcție de punctul de fierbere corespunzător și apoi fiecare fracțiune se supune din nou unei distilări simple. Capul primei distilări se va îmbogăți astfel în fracțiunea care fierbe la temperatura cea mai joasă, mijlocul va conține o cantitate mai mare de component cu punct de fierbere mediu, iar coada distilării se îmbogățește în componentul cu punctul de fierbere cel mai ridicat.

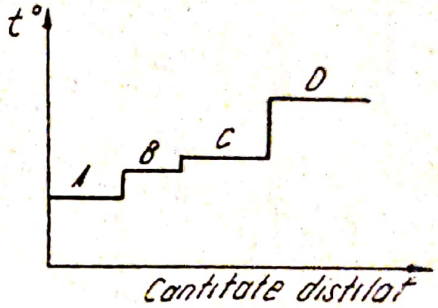


Fig. 45. Graficul unei distilări fracționate.

Se repetă acest procedeu pînă se obțin fracțiuni cît mai pure, care fierb la temperatură constantă. Procedeul este denumit *distilare fracționată*.

Graficul din figura 45 redă curba de variație a temperaturii în cursul unei distilări fracționate a amestecului de componenți (A+B+C+D).

Practic după ce unul din componenți distilă se constată o scădere a temperaturii, datorată lipsei de vapori care să ia contact cu rezervorul termometrului. După ce se formează vaporii componentului următor și aceștia ating rezervorul de mercur se observă un salt brusc de temperatură, care corespunde punctului de fierbere al componentului respectiv. Deoarece separarea unui amestec în acest mod este deosebit de laborioasă și de multe ori insuficient de eficace, se recurge la *coloanele de rectificare* (fracționare) cu ajutorul cărora distilarea fracționată se efectuează mai rapid și cu randamente mari.

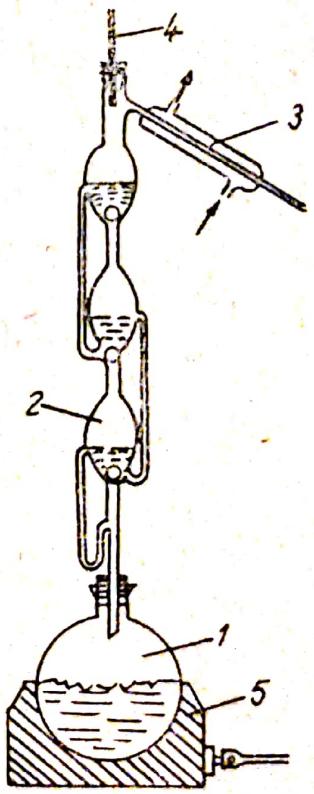


Fig. 46. Instalație de distilare fracționată.

Instalația de rectificare cu coloană se compune din : balonul de distilare, coloana de fracționare la al cărui cap se montează dispozitivul de condensare, vasul de colectare a distilatului, termometrul și sistemul de încălzire. Unele coloane pot fi adaptate astfel încît să permită și lucrul la presiune redusă (fig. 46).

Scanned with OKEN Scanner

Baloanele de distilare sînt confecționate din sticlă rezistentă la temperaturi ridicate ; pot avea diferite dimensiuni și forme, în funcție de cantitatea de lichid supus distilării.

Coloanele de fracționare sînt tuburi de sticlă cu o lungime mare, existente într-o varietate de tipuri.

Coloanele fără umplutură (fig. 47), denumite și coloane Vigreux, prezintă pe suprafața lor interioară o serie de șicane care au rolul de a mări suprafața de contact, lichid-vapori.

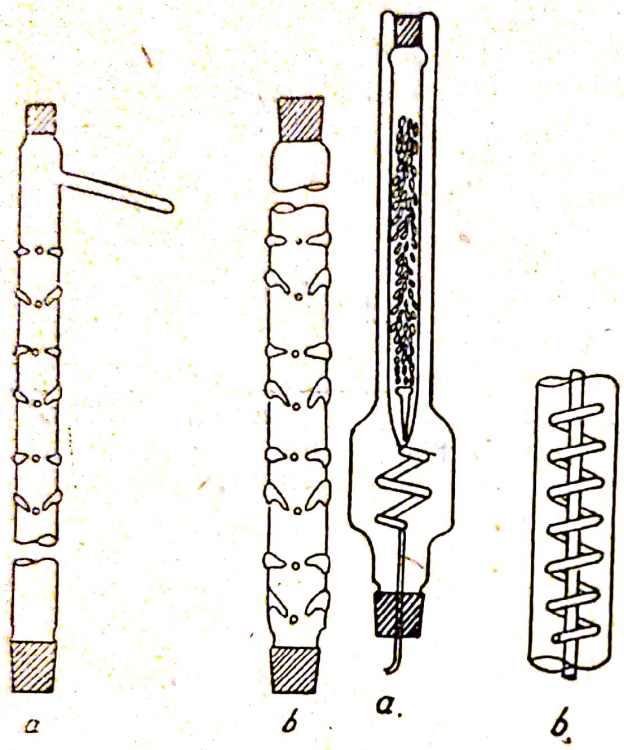


Fig. 47. Coloane fără umplutură.

Fig. 48. Coloane cu umplutură.

Coloanele cu umplutură (figura 48) sînt cele mai utilizate coloane de distilare. În aceste coloane, mărimea suprafeței de contact lichid-vapori este realizată prin introducerea în tubul de sticlă a unei umpluturi care constă din perle sau tuburi de sticlă cu diametru mic și tăiate în bucăți cu lungimea de la 0,5 la 2—3 cm materiale ceramice sau metale inoxidabile. Umplutura poate fi dispusă uniform sau neuniform în interiorul coloanei de distilare.

Coloanele cu talere (fig. 49). Pentru a înțelege principiul de funcționale al coloanelor de rectificare cu talere și clopote se explică rolul îndeplinit de orice coloană de fracționare în instalația de distilare fracționată.

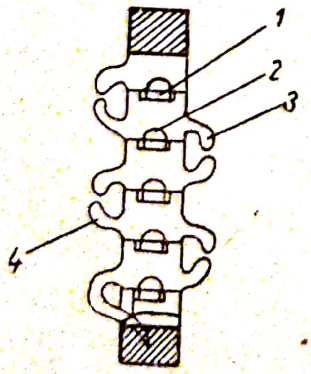


Fig. 49. Coloană cu talere.

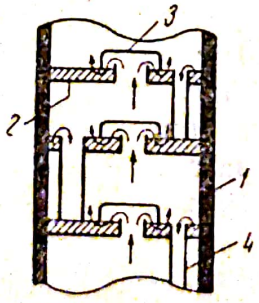


Fig. 50. Principiul de funcționare al coloanelor cu talere.

Vaporii lichidului care fierbe la o temperatură mai ridicată sînt antrenați de vaporii lichidului mai volatil, ajung în coloana de fracționare, unde se condensează și se vor deplasa în contracurent, curgînd înapoi în balon sub forma unui reflux. De-a lungul coloanei, vaporii ascendenți vin în contact permanent cu lichidul descendent. Prin condensarea componentului mai puțin volatil se cedează căldura de condensare care va menține componentul mai volatil în stare de vapori care ajung la refrigerent. Pentru a menține temperaturile necesare stabiliri unui număr mare de echilibre lichid-vapori este necesar o izolare termică perfectă a coloanelor de rectificare, ceea ce se realizează prin izolarea cu o manta vidată de tip Dewar.

Scanned with OKEN Scanner

Coloanele de distilare cu talere permit stabilirea unui contact cît mai favorabil între vapori şi lichid (fig. 50).

Vaporii rezultaţi prin fierberea unui amestec binar de lichide sînt obligaţi de „clopote“ să barboteze prin straturile de lichide ale talerelor coloanei. La baza coloanei se va găsi lichid din ce în ce mai sărac în component mai volatil, iar vaporii au tendinţa să se îmbogăţească în mod progresiv în acel component, pătrunzînd în refrigerentul din vîrful coloanei, unde se condensează. Condensatul revine înapoi pe coloană sub formă de reflux, scurgîndu-se de pe un taler pe altul şi procesul se repetă. Au loc astfel un şir de evaporări şi condensări succesive, care au ca rezultat colectarea în partea superioară a coloanei a fracţiunii mai volatile în stare pură iar în balonul de distilare rămîne componentul mai puţin volatil.

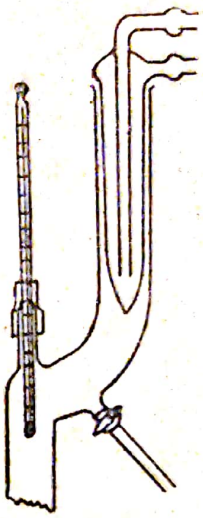


Fig. 51. Dispozitiv de condensare.

Dispozitivele de condensare ale coloanei (capul coloanelor) au rolul de a condensa vaporii care ies din balonul de distilare. Ele sînt de două tipuri, în funcţie de cantitatea de vapori care se condensează : dispozitive de condensare parţială denumite şi *deflegmatoare* şi *dispozitive de condensare totală.*

În deflegmatoare se condensează numai o parte din vapori, lichidul de condensare format reîntorcîndu-se în coloană, iar restul vaporilor se condensează în refrigerent şi se colectează ca distilat.

În dispozitivele de condensare totală se condensează toţi vaporii şi condensatul se separă printr-un anumit sistem în reflux şi în distilat. În general, părţile componente ale dispozitivelor de condensare sînt : tubul în care se introduce termometrul, un refrigerent cu reflux şi un dispozitiv pentru separarea condensatului (fig. 51).

3. DISTILAREA LA PRESIUNE REDUSĂ. (ÎN VID)

Distilarea la presiune redusă este operaţia de distilare care se foloseşte pentru purificarea acelor substanţe care se descompun la temperatura lor de fierbere, la presiune atmosferică. Dacă se realizează scăderea presiunii în instalaţia de distilare, lichidul va fierbe la o temperatură cu mult mai scăzută decît temperatura sa de fierbere normală.

Cu aproximaţie, se consideră că distilarea la o presiune de 20 mm Hg determină scăderea punctului de fierbere cu circa 100 °C.

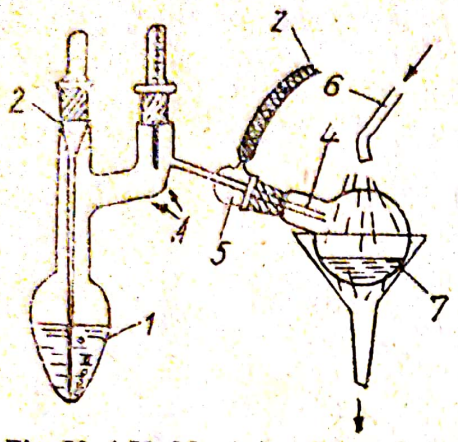
Distilarea în vid poate servi şi pentru fracţionarea amestecurilor care prezintă o volatilitate mult mai ridicată în vid decît la presiunea atmosferică. Instalaţiile în care se efectuează distilarea şi rectificarea în vid sînt modificate faţă de cele folosite pentru operaţiile similare la presiunea atmosferică.

Aparatura pentru distilarea în vid

Montajul pentru distilarea în vid este prezentat în figurile 52 şi 53. Lichidul de distilat se introduce într-un balon de tip Claisen, prevăzut cu două gîturi şi cu un tub lateral, la care se adaptează refrigerentul care

Scanned with OKEN Scanner

condensează vaporii. În gîtul principal al balonului se montează un capilar din sticlă efilată la capăt, care are rolul de a forma, după ce instalația a fost pusă sub vid, bule mici de aer care asigură o fierbere uniformă și amestecarea continuă a lichidului. În al doilea gît al balonului Claisen se



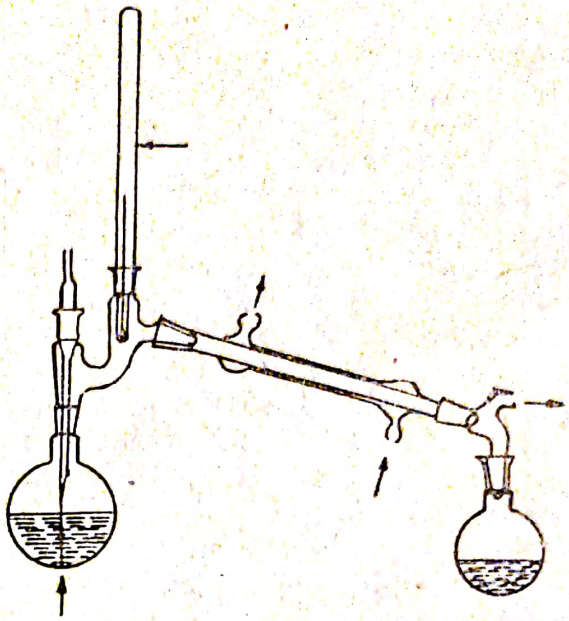


Fig. 52 și 53. Montaje pentru distilarea în vid.

montează un termometru, astfel încît rezervorul cu mercur să fie plasat în direcția tubului lateral, unde se va monta refrigerentul de condensare. Balonul Claisen poate fi înlocuit cu un balon cu fund rotund obișnuit prevăzut cu un *cap de distilare tip Claisen* (fig. 54). Pentru distilarea în vid a substanțelor puțin volatile instalația se poate monta fără refrigerent de condensare, răcirea fiind realizată cu ajutorul unui jet continuu de apă care stropește vasul în care se colectează distilatul.

Vasul de colectare trebuie să aibă un tub lateral (de exemplu balonul Würtz), prin care se face legătura la instalația de vid, uneori prin intermediul unui manometru și al unui vas de siguranță. Manometrul servește pentru măsurarea presiunii din instalație, iar vasul de siguranță, pentru a evita pătrunderea apei care alimentează trompa de vid, în cazul modificării debitului de apă de la robinet. Există diverse dispozitive de colectare a distilatului care permit culegerea mai multor fracțiuni fără a se întrerupe distilarea. Pentru realizarea vidului se folosesc trompele de apă pînă la o presiune de 20 mm Hg și pompele de vid, acționate de un motor electric pînă la 1 mm Hg.

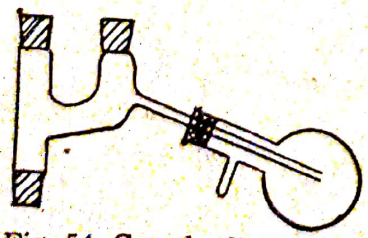


Fig. 54. Cap de distilare tip Claisen.

Modul de lucru : În balonul de distilare se introduce amestecul de distilat pînă la cel mult 2/3 din volum. Se montează termometrul, tubul capilar, refrigerentul și se dă drumul trompei de apă deschizînd robinetul de apă la maximum, sau se pornește pompa de vid. Se începe încălzirea lentă a balonului (flacără directă sau cu baie de încălzire) după ce se observă apariția unor bule de gaz care străbat din capilară prin lichidul din balon. Vaporii care se formează se ridică din balon și trec în dispozitivul de condensare, fiind colectați în stare lichidă. După terminarea distilării se îndepărtează becul de gaz, baia de încălzire și se izolează insta-

Scanned with OKEN Scanner

lația de sursa de vid. După răcirea la temperatura camerei se demontează vasul de colectare cu substanța purificată și apoi celelalte părți componente ale instalației.

Pentru evaporarea solvenților volatili din soluții ale unor compuși nevolatili se folosesc aparate denumite *evaporatoare rotative de vid* care asigură o creștere a vitezei de evaporare prin rotirea în jurul unui ax înclinat a balonului de distilare (fig. 55).

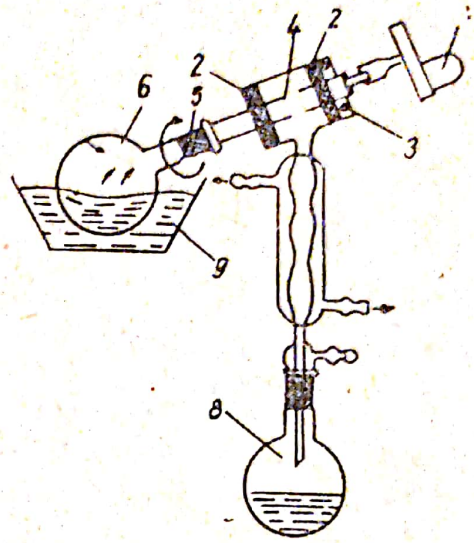


Fig. 55. Evaporator rotativ de vid.

4. ANTRENAREA CU VAPORI DE APĂ

Antrenarea cu vapori de apă este un tip de distilare care servește pentru purificarea sau separarea substanțelor parțial miscibile sau complet nemiscibile cu apa care se descompun prin încălzire la temperaturi înalte (ex. anilina, brombenzenul).

Trecîndu-se un curent de vapori de apă prin amestecul de separat, aceștia condensează parțial și furnizează căldura de vaporizare a componentului cu solubilitate scăzută în apă, care trebuie să aibă și o presiune de vapori mare la temperatura de fierbere a amestecului.

Prin acest procedeu se realizează separarea unui component dintr-un amestec la o temperatură inferioară temperaturilor de fierbere individuale ale apei și ale substanței respective.

Antrenarea cu vapori se efectuează la presiunea atmosferică sau la vid, și se pot folosi vapori saturați sau supraîncălziți. Se recurge la distilare la vid cînd substanțele prezintă o stabilitate redusă, iar cu vapori de apă supraîncălziți se distilă substanțele cu o volatilitate redusă.

În urma antrenării cu vapori de apă se obține un amestec eterogen format din apă și componentul de izolat care se separă cu ușurință cu ajutorul unei pîlnii de separare.

Instalația necesară pentru antrenarea cu vapori (fig. 56) se compune dintr-un generator de vapori *a*, balonul în care se introduce amestecul de antrenat *d*, un refrigerent de tip Liebig și un vas de culegere a distilatului. Pentru distilarea unor cantități mai mici de substanțe servește drept generator de vapori un balon de sticlă, iar dacă este necesar un curent mai puternic de vapori, generatorul are forma unui bidon confecționat din metal, de preferat cupru. Generatorul de vapori este prevăzut cu un indicator de nivel, un tub de siguranță care trece prin dop și are rolul de a împiedica pătrunderea lichidului în generator, cînd se întrerupe încălzirea ; printr-un alt tub așezat lateral se stabilește legătura cu balonul care conține lichidul de antrenat. Acest tub, prin care vaporii din generator trec în balon, trebuie să ajungă pînă aproape de fundul balonului pentru a se realiza un contact optim între vaporii de apă și masa lichidului.

La începutul operației se încălzește separat, atît generatorul de vapori cît și balonul în care e introdusă substanța de antrenat.

După ce încep să se formeze vapori se face legătura între balon și generator, printr-un tub de cauciuc.

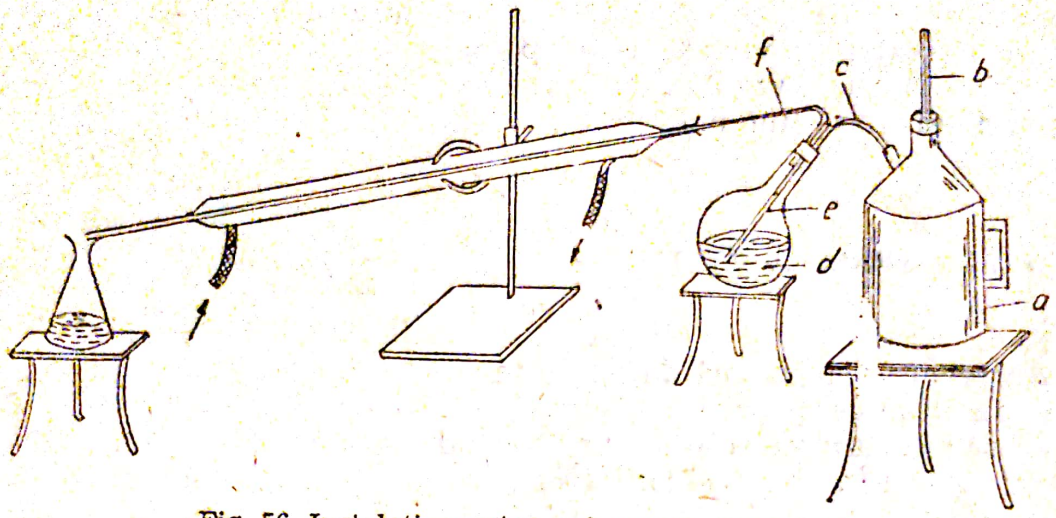


Fig. 56. Instalație pentru antrenarea cu vapori.

Vaporii de apă împreună cu vaporii substanței antrenate se condensează în refrigerent și apoi distilatul se colectează într-un vas.

Antrenarea continuă pînă ce distilatul curge limpede (distilă numai apa).

E. SEPARĂRI PRIN EXTRACȚIE

Extracția este o metodă de separare și purificare a substanțelor bazată pe transferarea unuia sau mai multor componenți a unei faze lichide sau solide într-o fază lichidă nemiscibilă sau puțin miscibilă cu prima, atunci cînd cele două faze sînt puse în contact.

Prin extracție un amestec de substanțe este pus în contact cu unul sau mai mulți solvenți și componenții amestecului se separă, datorită solubilităților lor diferite în solvenții respectivi.

În funcție de starea de agregare a fazei, care conține componentul de separat, extracțiile pot fi :

— solid-lichid ;

— lichid-lichid ;

— gaz-lichid.

Spre deosebire de alte metode de purificare, extracția prezintă avantajul că se efectuează la temperatura camerei sau la rece, permițînd astfel prelucrarea substanțelor cu o stabilitate scăzută.

Tehnica extracției se folosește atît în scopuri preparative cît și în practica analitică, în industrie și laborator.

Etracția solid-lichid. Există mai multe procedee de extracție a solidelor cu solvenți. Cînd substanța din faza solidă este extrasă la rece, prin

Scanned with OKEN Scanner

adăugare repetată de dizolvant, operația se numește *macerare*, iar cînd extracția substanței din faza solidă se face la cald, prin adăugare repetată de dizolvant, se numește *digerare*.

Industrial se aplică pe scară largă *extracțiile continue*, care se efectuează în dispozitive speciale, uneori automatizate.

Extracția lichid-lichid se aplică pentru separarea sau purificarea unui compus care este solubil în doi solvenți parțial miscibili sau nemiscibili între ei. Prin punerea în contact a celor două faze lichide, substanța se va repartiza între aceste faze, astfel încît, după un timp, compoziția celor două faze rămîne staționară, la o anumită temperatură.

Cazul cel mai frecvent este cel în care una din faze este apa, iar cealaltă, un solvent organic.

Principalele tipuri de extracție lichid-lichid sînt :

— *Extracția prin agitare* : componentul din soluție este extras cu o singură cantitate de dizolvant (extracție prin agitare simplă) sau prin adăugare repetată a mai multor porții de dizolvant (extracție repetată și fracționată).

— *Percolarea din soluție* : componentul din soluție este extras în mod continuu cu un dizolvant, uneori pe principiul contra-curentului. Pentru ca o operație de extracție să decurgă în condiții optime, în afară de alegerea corectă a metodei și de necesitatea unei bune funcționări a aparaturii un rol de cea mai mare importanță îl are alegerea corespunzătoare a substanțelor.

La alegerea convenabilă a dizolvantului trebuie să se țină seamă de o serie de *factori*, ca :

1) *Solubilitatea substanței de extras și selectivitatea dizolvanților*

Într-o extracție, componentul extractibil trebuie să fie foarte solubil în solventul sau amestecul de solvenți ales. Trebuie să se aibă în vedere faptul că dizolvanții cu constante dielectrice mici vor dizolva ușor substanțele hidrofobe, iar dizolvanții cu constante dielectrice mari pot fi folosiți pentru dizolvarea substanțelor hidrofile (de ex. alcoolii se dizolvă în apă etc. iar hidrocarburile în solvenți cu caracter hidrocarbonat).

2) *Solubilitatea reciprocă a celor două faze*

Într-o extracție este necesar ca cele două faze să fie cît mai puțin miscibile. În general solubilitățile reciproce sînt cu atît mai mici, cu cît cei doi dizolvanți sînt mai îndepărtați între ei.

Dizolvanții cei mai uzuali pentru extracție sînt dați în tabela următoare :

Dizolvant	p.f.	Dizolvant	p.f.
Pentan	36	Eter etilic	35
Hexan	69	Acetonă	56
Ciclohexan	81	Acetat de etil	77
Ciclopentan	49	Alcool etilic	78
Benzen	80	Alcool metilic	65
Toluen	111	Piridină	115
Dicloretan	84	Acid acetic glacial	118
Tetraclorură de carbon	77	Apă	100
Cloroform	61	Acizi minerali	
Sulfură de carbon	46		

Scanned with OKEN Scanner

3) *Stabilitatea substanței în solvenții folosiți*

Efectuarea extracției trebuie să se facă cu solvenți care să nu aibă nici o acțiune chimică asupra substanței de extras. De exemplu, trebuie evitată extracția acizilor organici cu alcooli, deoarece există posibilitatea de esterificare.

4) *Puritatea și stabilitatea dizolvantului*

Se recomandă lucrul cu dizolvanți puri și stabili pentru a nu se impurifica substanța separată sau pentru a nu-i afecta stabilitatea.

Aparatura și modul de lucru

Dispozitivul cel mai simplu cu care se realizează extracția unei substanțe este *pîlnia de separare.*

Se introduce în pîlnie faza lichidă, care conține componentul extractibil și faza lichidă nemiscibilă, care va prelua componentul și se agită cu robinetul închis și dopul pus pînă la stabilirea echilibrului de repartiție între cele două faze (circa 3—5 min). Se fixează pîlnia într-un inel metalic și se lasă să se separe fazele. Se scoate dopul și se colectează cele două straturi în vase diferite. Stratul care a conținut inițial componentul se poate reintroduce in pîlnia de separare și extracția se repetă cu o nouă porție de dizolvant. Din extractele reunite se obține componentul care interesează prin evaporarea sau distilarea dizolvantului.

Fig. 57. Aparatul Soxhlet.

La manipularea pîlniei de separare trebuie să se respecte cîteva reguli de lucru :

— nu se umple cu lichid mai mult de 3/4 din volumul pîlniei de separare ;

— în timpul agitării se fixează în mînă dopul și robinetul pîlniei ;

— înainte de deschiderea robinetului se scoate dopul sau se rotește în dreptul unui orificiu pe care-l conține, pentru a se egaliza presiunea din interior cu cea din exterior ;

— nu se fac extracții cu solvenți inflamabili în apropierea flăcărilor sau surselor de căldură.

Aparatul Soxhlet se folosește pentru extracția solid-lichid cu caracter continuu (fig. 57). Practic cu acest aparat se pot extrage unele substanțe din produse vegetale sau animale.

Părțile componente principale ale aparatului Soxhlet sînt :

— balonul de distilare ;
— extractorul ;
— refrigerentul ascendent.

Sistemul de încălzire constă dintr-o baie de apă încălzită cu un sistem, de obicei, electric. Substanța solidă bine mărunțită, pentru ca dizolvantul să vină în contact cu o suprafață cît mai mare se introduce într-un cartuș din material poros și acesta în extractor.

Dizolvantul din balonul de distilare se transformă în vapori care trec printr-un tub lateral și se condensează în refrigerentul ascendent. Lichi-

Scanned with OKEN Scanner

dul care se formează se scurge peste substanţa din cartuş, extrăgînd componentul care interesează. Cînd se realizează umplerea spaţiului extractor pînă la nivelul tubului de sifonare, soluţia cu extract trece în balonul de distilare, unde solventul se evaporă din nou ajungînd în refrigerent şi apoi din nou în extractor. Procesul se repetă, la acest ciclu participînd numai solventul. Conţinutul balonului de distilare se îmbogăţeşte continuu în substanţa de extras.

Extracţia completă durează de la cîteva ore pînă la cîteva zile, în funcţie de solubilitatea substanţei de extras în solventul respectiv.

Aparatul Soxhlet efectuează deci o extracţie automată cu contact multiplu, solventul proaspăt provenind din distilarea extractului.

F. METODE DE PURIFICARE A SUBSTANŢELOR SOLIDE

1. RECRISTALIZARE

a. Recristalizarea simplă

Recristalizarea este un procedeu important pentru purificarea substanţelor solide. Ea se bazează pe existenţa unei diferenţe de solubilitate într-un anumit solvent şi la o anumită temperatură a substanţei de purificat şi a impurităţilor care o însoţesc.

Metoda constă din următoarele operaţii :

— dizolvarea substanţelor solide impure într-un solvent, sau într-un amestec convenabil de solvenţi, la fierbere ;

— filtrarea soluţiei fierbinţi pentru îndepărtarea impurităţilor insolubile şi mecanice ;

— răcirea filtratului pînă ce cristalizarea este completă ;

— separarea cristalelor din lichidul mamă prin filtrare ;

— uscarea cristalelor.

În cazul în care s-ar efectua dizolvarea substanţei solide într-un solvent şi apoi s-ar evapora tot solventul, se obţin cristale, dar impurităţile nu sînt îndepărtate şi compusul se menţine impur.

Efectuarea recristalizării în condiţii bune este dependentă de alegerea unui solvent potrivit. Acesta trebuie să nu reacţioneze cu substanţa de purificat şi să dizolve această substanţă cît mai puţin la rece şi complet la cald. Solvenţii cei mai utilizaţi sînt : apa, alcoolul etilic, alcoolul metilic, acidul acetic, benzenul, eterul de petrol, cloroformul, acetatul de etil etc.

Dacă folosirea unui singur solvent nu dă rezultate bune, se va recurge la amestecuri de solvenţi de acid acetic — apă, benzen — eter de petrol, în proporţii convenabile. Se procedează la dizolvarea substanţei într-o cantitate mică de solvent, în care aceasta este complet solubilă la rece şi apoi se adaugă în picături al doilea solvent, în care este insolubilă sau foarte puţin solubilă. Fiecare picătură adăugată determină o tulburare a soluţiei care dispare prin agitare. Cînd soluţia fierbinte nu mai devine limpede prin agitare, se mai adaugă cîteva picături din primul solvent, amestecul se reîncălzeşte şi apoi se continuă celelalte operaţii, care conduc la obţinerea cristalelor.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru.

Substanța solidă, mărunțită în prealabil, se introduce într-un balon, împreună cu cîteva granule de porțelan poros și o cantitate de solvent, astfel încît compusul să nu fie complet solubilizat. Se adaptează la balon un refrigerent ascendent și amestecînd se încălzește la fierbere (agitînd din cînd în cînd), pe baia de apă sau pe sită, în funcție de temperatura de fierbere a solventului. Dacă solventul fierbe la o temperatură mai mică de 80 °C, încălzirea se face pe baie de apă, iar la o temperatură mai mare, pe sită, sau pe baia de nisip. În acest mod se evită aprinderea solvenților inflamabili și pierderile de solvent prin evaporare. În continuare, se mai adaugă solvent în porțiuni mici, dacă este necesar și refluxarea continuă pînă ce solubilizarea a fost completă. Dacă soluția este colorată din cauza unor impurități, se adaugă puțin cărbune animal care va reține pe suprafața sa impuritățile. Soluția fierbinte se filtrează pe un filtru cutat și filtratul este răcit în vederea obținerii cristalelor. Pentru a se forma cristale pure, se lasă să se răcească soluția la temperatura camerei și apoi se continuă răcirea cu gheață sau cu un amestec cu gheață cu sare. Dacă cristalele nu apar prin răcire, cristalizarea se poate grăbi prin frecarea cu o baghetă a pereților vasului în care se află soluția, sau prin adăugarea unor cristale pure a substanței de purificat, creîndu-se astfel germeni de cristalizare. Cristalele obținute sînt apoi filtrate în vid.

În scopul filtrării în vid a cristalelor se așază hîrtia de filtru pe pîlnie, se umezește cu puțin dizolvant și apoi se toarnă soluția care conține cristalele. După ce cristalele au fost trecute complet pe hîrtia de filtru, pentru a fi separate cît mai complet de soluția mamă, se presează cu ajutorul unui dop de sticlă, avînd grijă să nu se formeze crăpături în stratul de produs solid. În continuare, cristalele se spală de mai multe ori, de obicei cu dizolvantul folosit la cristalizarea substanței. Pentru a se atinge un grad avansat de puritate a substanței se pot face două sau mai multe recristalizări.

b. Recristalizarea fracționată

În timp ce prin *recristalizarea simplă* se realizează purificarea unui singur compus, recristalizarea fracționată permite separarea mai multor componenți ai unui amestec.

Fracționarea amestecului se realizează, de obicei, prin evaporarea solventului. În primul caz, se solvă amestecul de substanțe într-un solvent convenabil și apoi se concentrează soluția prin evaporarea solventului.

Componentul mai puțin solubil începe să cristalizeze și cristalele depuse se filtrează la cald. Soluția rămasă se evaporă în continuare pînă cînd la o anumită concentrație va cristaliza un alt component, care se va separa asemănător primului. Procedeul se continuă pînă se realizează separarea tuturor substanțelor din amestec.

Recristalizarea fracționată se aplică pe scară redusă, fiind o metodă laborioasă care se soldează și cu pierderi mari de substanțe.

Topirea zonală este un procedeu modern pentru obținerea în stare de puritate avansată a unor metale sau semiconductori care are la bază principiul recristalizării fracționate din topituri.

Scanned with OKEN Scanner

2. SUBLIMARE

Sublimarea este o metodă foarte eficientă de purificare a unor substanţe solide ; ea reprezintă operaţia de transformare a unui compus solid, prin încălzire, direct în vapori, fără trecerea prin faza lichidă intermediară şi invers, condensarea directă a vaporilor unei substanţe cu trecere în fază solidă.

Substanţa care sublimă se numeşte *sublimant*, iar produsul care se obţine este denumit *sublimat*.

Sublimarea este utilizată ca metodă de purificare în cazul cînd impurităţile care însoţesc substanţa de purificat nu pot fi îndepărtate prin recristalizare. Deşi randamentul în substanţă pură este, de obicei, mai mare decît randamentul la recristalizare, aplicabilitatea acestei metode este limitată de faptul că relativ puţine substanţe au proprietatea de a trece din stare solidă, prin încălzire, direct în stare de vapori şi invers (iod, naftalină, săruri de amoniu, clorură mercurică etc.).

În funcţie de condiţiile în care se desfăşoară, sublimarea prezintă mai multe variante :

Sublimarea obişnuită (simplă) la presiune atmosferică se aplică substanţelor cu o volatilitate ridicată la temperaturi joase şi celor stabile la temperaturi ridicate.

Aparatura este extrem de simplă ; ea constă dintr-un pahar Berzelius pe fundul căruia se introduce substanţa destinată sublimării, o sticlă de ceas care acoperă paharul şi o baie cu nisip încălzită cu un bec de gaz. Pe sticla de ceas se poate pune puţină gheaţă. Se aşază paharul pe baia de nisip, care se încălzeşte lent. Substanţa trece în faza de vapori şi aceştia sublimează, depunîndu-se sub formă de cristale pe suprafaţa interioară a sticlei de ceas răcită. Pentru evitarea căderii sublimatului din nou în pahar se poate fixa o hîrtie de filtru orizontală care permite trecerea vaporilor.

Dacă se lucrează cu cantităţi mari de substanţă, sublimantul se introduce într-o capsulă de porţelan, iar sublimatul se depune pe pereţii unei pîlnii de filtrare aşezată cu coada în sus.

Cantităţile mici de substanţă se pot sublima între două sticle de ceas, între care se intercalează o hîrtie de filtru.

În afara acestor montaje improvizate, există aparate de sublimare de tip vertical sau orizontal, mai complicate, cu care se efectuează în special operaţiile mai pretenţioase, cum sînt *sublimarea fracţionată* sau *microsublimarea*.

Sublimarea în vid se aplică la purificarea unor compuşi solizi cu o volatilitate scăzută sau care sînt sensibili la ridicarea temperaturii.

Comparativ cu sublimarea la presiune atmosferică, această variantă este mai rapidă, asigură recuperarea unor cantităţi mai mari de substanţă pură şi permite evitarea unor posibile reacţii de oxidare prin absenţa aerului din instalaţie.

Pentru obţinerea vidului analog filtării la presiune redusă, se folosesc trompe de apă, pompe de vid etc.

Aparatura pentru sublimarea în vid poate fi de tip orizontal sau vertical şi de cele mai multe ori poate fi improvizată în laborator.

Pentru cantităţi mici de substanţă este suficientă o eprubetă cu pereţii groşi, rezistentă la vid şi un refrigerent confecţionat dintr-o eprubetă

Scanned with OKEN Scanner

obișnuită în care se asigură circulația unui curent continuu de apă. Atît sublimarea la presiune atmosferică cît și cea la vid se pot efectua în *curent de gaz inert* pentru creșterea vitezei de sublimare și pentru protejarea substanțelor sensibile la acțiunea aerului.

G. SEPARĂRI CROMATOGRAFICE

Metodele cromatografice sînt utilizate atît în chimia analitică cît și în chimia preparativă pentru separarea unor compuși din amestecuri. Denumirea de cromatografie provine de la faptul că primii compuși separați prin procedee cromatografice au fost compuși colorați (de exemplu clorofila).

Primele studii experimentale din care a derivat cromatografia sînt datorate botanistului rus Tswett care, filtrînd pe o coloană de carbonat de calciu, fin divizat, soluțiile unor pigmenți vegetali colorați, a observat formarea unor zone distinct colorate de-a lungul coloanei. Prin spălarea coloanei cu un solvent adecvat, s-a observat apoi, o distanțare a zonelor. Izolînd apoi aceste zone, s-a observat că fiecare conținea de fapt un singur pigment din amestecul inițial și s-a dedus astfel posibilitatea separării acestora.

În urma studiului cromatografiei a lui Kuhn și Lederer au început să apară o serie de tehnici de separare derivate din primele observații și care s-au extins la numeroase substanțe colorate sau incolore, la gaze și compuși volatili. Numele de *cromatografie* și *separare cromatografică* s-a păstrat și este utilizat și în prezent.

Principiul general al separării pe coloana cromatografică. Pentru a demonstra acest principiu se consideră o coloană cromatografică (un tub de sticlă) în care a fost tasat un material adsorbant, numit *fază fixă*. Apoi se introduce prin partea superioară a coloanei un volum mic dintr-o soluție a unui compus A care are însușirea de a fi adsorbit pe particulele fazei fixe. Solventul în care se află dizolvat compusul A se numește *faza mobilă*. Se presupune că volumul inițial de soluție a compusului A, introdus în coloană se află plasat în zona *1* ca în figura 58, *a*.

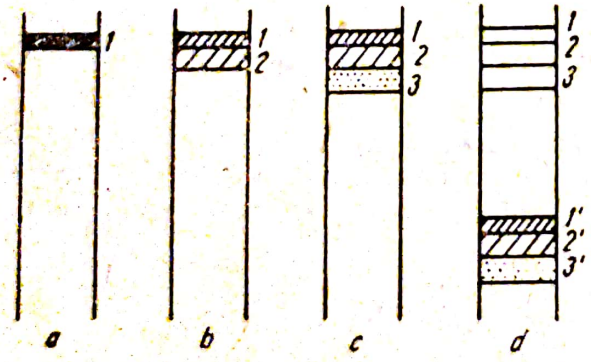


Fig. 58. Schema mecanismului de deplasare a unui compus pe coloana cromatografică.

Capacitatea de adsorbție a compusului A pe faza fixă, nu este nelimitată. În funcție de proprietățile compusului A și ale fazei fixe, după un timp, se stabilește un echilibru între cantitatea de compus adsorbit și cantitatea rămasă în soluție (în faza mobilă) :

$$]A]_m \rightleftharpoons [A]_f, \qquad (1)$$

în care indicii m și f se referă la fazele mobilă și fixă.

Scanned with OKEN Scanner

Acest echilibru este caracterizat de constanta K_r

$$K_r = \frac{[A]_f}{[A]_m}, \tag{2}$$

care este denumită *constantă de repartiție*. Dacă inițial, în soluția introdusă în coloană, concentrația compusului A în faza mobilă era, de exemplu C_A, după atingerea echilibrului (*1*), concentrația sa în faza mobilă va fi mai mică și s-a notat cu $[A]_m$. Deci pe faza fixă a fost adsorbită o cantitate $A_f = C_A - [A]_m$. Expresia constantei de reparatiție (2) va apare sub următoarea formă :

$$K_r = \frac{C_A - [A]_m}{[A]_m}. \tag{3}$$

Se presupune că în coloană se introduce un volum nou de solvent pur care constituie faza mobilă. Aceasta va obliga faza mobilă inițial introdusă să se deplaseze într-o zonă inferioară situată imediat sub zona *1*, adică în zona *2* (fig. 58, *b*). În acest moment au loc următoarele fenomene :

— deplasarea echilibrului existent din cauza volumului de solvent nou introdus în zona *1* ; o parte din compusul A fixat inițial pe faza fixă va trece în faza mobilă, avînd tendința să satisfacă valoarea constantei de reparație din relația (2) ;

— adsorbția pe faza fixă în zona *2* a coloanei (fig. 58, *b*), în care faza mobilă pătrunde cu o concentrație în compusul A egală cu $[A]_m$.

Deci, în ansamblu, are loc un proces dublu de migrare a compusului A, din faza fixă în faza mobilă (în zona *1*) și din faza mobilă în faza fixă (în zona (*2*).

Dacă experiența este continuată prin introducerea unui volum nou de solvent, vor apare fenomene analoage celor precedente, formîndu-se zona *3* din figura 58, *c*. O altă cantitate de specie *A* (ion sau moleculă) va părăsi zona *1* stabilindu-se un nou echilibru în zona *2* și evident o cantitate de specie A va pătrunde în zona *3*, unde va fi adsorbită pe faza fixă. Rezultă, că pe măsură ce se adaugă volume noi de solvent, concentrația speciei A în zonele superioare se micșorează din ce în ce mai mult pînă se va anula. Totodată zona în care se află aglomerată această specie (atît în faza fixă cît și în faza mobilă) va coborî din ce în ce mai mult spre partea inferioară a coloanei (fig. 58, *d*).

Succesiunea de experiențe prezentate se poate realiza și prin introducerea continuă a solventului care va străbate coloana cu o viteză constantă. În mod intuitiv, se poate deduce că viteza cu care specia *A* coboară de-a lungul coloanei cromatografice este funcție (în afara unor factori experimentali) de *constanta de repartiție* a acestei specii între cele două faze : fixă și mobilă.

Dacă, pe baza raționamentului de mai sus, se va considera acum introducerea în coloană odată cu primul volum de solvent, a unui amestec de specii, A, B, C . . . , trecerea în continuare a solventului prin coloană va provoca în funcție de vitezele de deplasare ale speciilor considerate (deci în funcție de constantele lor de repartiție) o separare a acestora în zone distincte ale coloanei. Speciile cu constante de repartiție mari se vor situa în zone superioare, iar cele cu constante de repartiție mici în zonele inferioare. Dacă trecerea fazei mobile prin coloană este continuată, speciile A, B, C . . . părăsesc coloana odată cu fracțiunile de solvent care se colectează la partea inferioară a acesteia. Părăsirea coloanei de către speciile

Scanned with OKEN Scanner

din amestecul inițial se face în ordinea crescătoare a constantelor de repartiție, realizîndu-se astfel separarea.

Operația de evacuare de pe coloană a speciilor A, B, C . . . din amestec, distribuite de-a lungul coloanei, prin trecerea solventului se numește *eluare*. Există anumite specii chimice care sînt puternic reținute pe faza fixă și nu mai pot fi eluate cu solventul pur. În astfel de situații sînt folosite pentru eluare soluții care conțin specii ionice sau compuși care provoacă o deplasare a echilibrului (*1*) spre partea stîngă provocînd astfel trecerea speciei adsorbite în faza mobilă și deci posibilitatea de eluare.

Tipuri de cromatografie. Raționamentul precedent referitor la o coloană constituită dintr-o fază fixă cu proprietăți adsorbante străbătută de un solvent (faza mobilă) poate fi reluat într-un sens mai general, ori de cîte ori o substanță antrenată de un solvent mobil se poate repartiza reversibil între o fază fixă (susținută de un suport solid) și o fază mobilă.

După fenomenele fizico-chimice care produc repartiția între faza fixă și faza mobilă a substanței supusă cromatografiei, se disting trei tipuri de cromatografie :

— cromatografia de adsorbție ;
— cromatorgafia de repartiție ;
— cromatografia de schimb ionic.

Așa cum a reieșit din exemplul dat anterior, *cromatografia de adsorbție* este o tehnică în care un curent de lichid provoacă migrarea diferențiată a componenților unui amestec, pornind de la o zonă inițială într-un mediu poros care are proprietăți de adsorbție.

În *cromatografia de repartiție*, fază fixă este un lichid, nemiscibil cu acela al fazei mobile și imobilizat pe un suport solid. Substanța supusă cromatografiei se repartizează între fazele lichide, fixă și mobilă.

În *cromatografia de schimb ionic*, faza fixă este o substanță solidă purtătoare a unor grupări ionizabile acide sau bazice. Faza mobilă este o soluție apoasă de săruri neutre de acizi sau baze. Gruparea ionizabilă a fazei fixe poate schimba ionul propriu (ion de hidrogen, oxidril sau alți cationi sau anioni) cu ioni din soluția fazei mobile. Ca urmare a acestui schimb ionic, are loc o repartiție a ionului considerat, supus cromatografiei, între cele două faze.

Orice separare cromatografică este deci rezultatul unui fenomen cromatografic principal, ca : adsorbție, repartiție, schimb ionic. La fenomenul principal predominant se pot adăuga uneori efecte cromatografice secundare. De exemplu, suportul „inert" care imobilizează faza fixă în cromatografia de repartiție poate avea proprietăți de adsorbție față de anumite substanțe care sînt supuse cromatografiei. Un astfel de efect secundar perturbă în general separarea cromatografică, dar în unele cazuri poate fi favorabil ușurînd separarea.

După natura fazei fixe, a fazei mobile și a caracteristicilor geometrice a suportului, tehnicile cromatografice pot fi clasificate și în :

— cromatografie pe coloană ;
— cromatografie pe hîrtie ;
— cromatografie pe strat subțire ;
— cromatografie în fază gazoasă.

Separarea cromatografică de adsorbție, de repartiție sau de schimb ionic se poate realiza cu suporturi de fază fixă tasate sub formă de coloane sau sub formă de foi (hîrtie sau strat subțire). În toate cazurile, faza mobilă va fi un lichid.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cromatografiei pe coloană, substanţele de separat pot fi vehiculate nu numai sub formă de soluţie, dar şi sub formă de gaze. Dacă faza mobilă este un gaz, separarea pe coloană poartă denumirea de cromatografie în *fază gazoasă* sau *cromatografie de gaze*. În acest ca, faza fixă poate fi, fie un adsorbant, fie un lichid nevolatil fixat pe particulele unui suport inert sau pe pereţii unui tub capilar.

Diferitele tipuri de cromatografie sînt arătate schematic în tabela 1.

1. CROMATOGRAFIA PE COLOANĂ ÎN FAZA LICHIDĂ

În ultimul timp, cromatografia pe coloană în fază lichidă a căpătat o importanţă foarte mare, deoarece permite automatizarea analizelor şi chiar analiza continuă.

Cromatografia pe coloană în fază lichidă se aplică la tipurile de cromatografie de adsorbţie, de repartiţie şi de schimb ionic.

În funcţie de tehnica de lucru există mai multe variante ale cromatografiei pe coloană în fază lichidă, şi anume prin : eluţie, prin deplasare şi frontală.

Tehnica prin eluţie. Coloana cromatografică este alcătuită dintr-un tub de sticlă (fig. 59) prevăzut la bază cu o placă perforată şi un disc de hîrtie de filtru. Placa perforată susţine suspensia adsorbantului, a schimbătorului de ioni sau a suportului inert care imobilizează o fază lichidă, în funcţie de tipul de cromatografie folosit : de adsorbţie, de schimb ionic sau de repartiţie. Pe la extremitatea superioară a coloanei cromatografice se introduce o cantitate mică de soluţie care conţine speciile de separat, de exemplu A şi B. Aceste specii se vor fixa într-o zonă cilindrică, subţire, la partea superioară a coloanei. Această operaţie preliminară se numeşte *formarea cromatogramei*. Se adaugă apoi prin partea superioară a coloanei

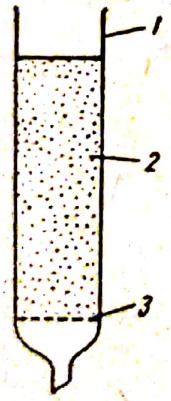


Fig. 59. Coloană cromatografică.

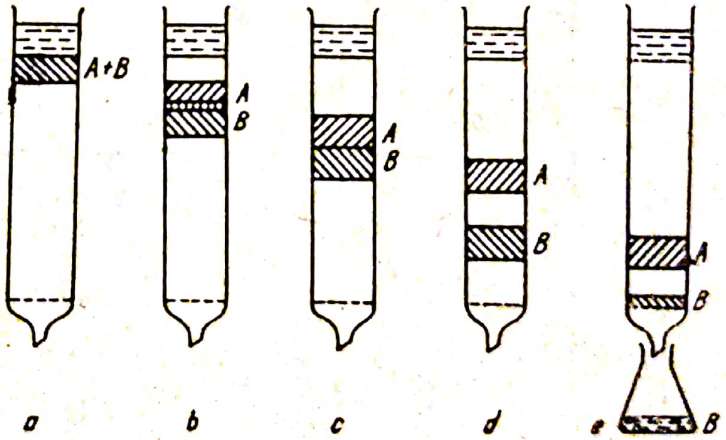


Fig. 60. Evoluţia deplasării de-a lungul coloanei cromatografice a zonelor corespunzătoare la două specii *A* şi *B*.

o anumită cantitate de solvent (eluent care va provoca *desorbţia* speciilor fixate pe particulele fazei fixe. Aşa cum s-a arătat, cele două specii A şi B vor coborî pe coloană cu viteze invers proporţionale cu constantele lor de repartiţie. În consecinţă, dacă cele două specii A şi B au viteze diferite de parcurgere a coloanei, pe măsură ce se adaugă eluentul se observă următoarele fenomene, reprezentate în figura 60.

Tabela 1

Tipuri de cromatografie

Faza fixă	Faza mobilă	Tipul de cromatografie	
Suport solid cu proprietăți de adsorbție	Solvent organic sau soluție apoasă a unor săruri	Cromatografie de absorbție	
		— pe coloană — pe hîrtie — pe strat subțire	— solid-lichid
	Gaz	— cu fază mobilă gazoasă	— solid-gaz
Apă sau soluție apoasă Solvent organic mai puțin polar decît apa, imobilizate într-un suport inert	Solvent organic sau amestec de solvenți organici saturat cu apă	Cromatografie de repartiție	
		— directă (pe coloană sau pe hîrtie) sau pe strat subțire	— lichid-lichid
	Solvent organic mai puțin polar decît acela din faza fixă, saturat cu acesta din urmă	— directă (cu fază fixă mai puțin polară decît apa)	
Solvent organic polar sau nepolar imobilizat pe un suport inert	Gaz	— cu fază mobilă gazoasă	— lichid-gaz
Celuloză sau schimbători de ioni sintetici	Soluție apoasă	Cromatografie de schimb-ionic	
		— pe coloană — pe hîrtie — pe strat subțire	— solid-lichid

Scanned with OKEN Scanner

— existența speciilor A și B în aceeași zonă a coloanei și anume la partea ei superioară (poziția *a*) ;

— suprapunerea parțială a zonelor celor două specii (poziția *b*), după un anumit timp ;

— separarea zonelor celor două specii (poziția *c*) și distanțarea lor (poziția *d*) ;

— evacuarea pe la partea inferioară a coloanei a speciei cu viteza cea mai mare ; specia se află sub formă de soluție în solventul care constituie eluentul (poziția *e*).

Operația de distanțare și separare a zonelor speciilor A și B se numește *developarea cromatogramei.*

Developarea se poate realiza prin :

— eluție simplă cu un solvent sau un amestec de solvenți de compoziție constantă ;

— eluție în etape cu o serie de solvenți cu putere de eluare crescîndă, folosiți succesiv ; această metodă se aplică cînd unul (sau mai mulți constituenți) din amestecul de separat nu poate fi desorbit de pe coloană cu primul eluent ;

— eluție cu solvent la gradient de putere de eluție progresiv ; eluția are loc cu un amestec de solvenți a cărui compoziție variază continuu și deci puterea de eluare a acestuia variază progresiv.

Tehnicile cromatografiei prin eluție sînt cele mai frecvente în practica de laborator și ele se aplică deopotrivă la toate tipurile de cromatografie : adsorbție, repartiție, schimb-ionic.

Tehnica prin deplasare. Formarea cromatogramei se realizează în același mod ca și în tehnica prin eluție. După formarea cromatogramei se provoacă migrarea constituenților din amestec cu o fază de deplasare alcătuită dintr-un solvent ce conține o substanță care poate fi puternic adsorbită pe fază fixă, mai puternic decît toți constituenții amestecului de separat. După un timp scurt de trecere a fazei de deplasare prin coloană se constată o deplasare a zonelor constituenților din amestec (fig. 61). Au loc următoarele fenomene :

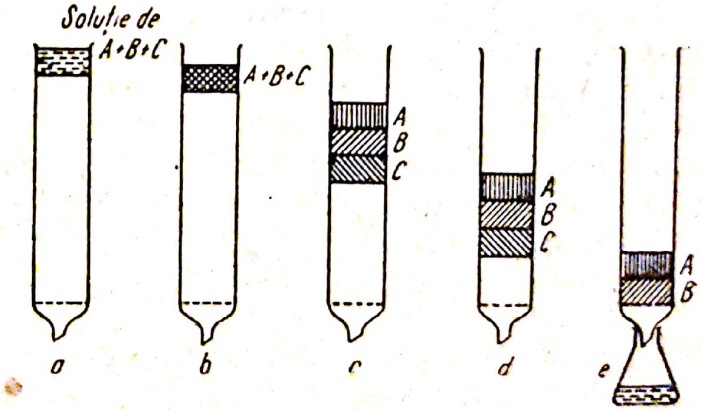


Fig. 61. Evoluția deplasării de-a lungul coloanei cromatografice a trei specii *A, B, C.*

— o desorbție a constituenților A, B, C și o migrare diferențiată care conduce la o dispoziție succesivă a zonelor corespunzătoare acestor constituenți (pozițiile *b* și *c*). În exemplul considerat, constituentul C este cel mai slab fixat pe faza fixă a coloanei iar componentul A cel mai puternic. În consecință, constituentul C se desoarbe cel mai ușor, iar componentul A cel mai greu ;

— o coborîre a zonelor constituenților A, B, C fără ca acestea să se distanțeze între ele (poziția *d*) ;

— evacuarea succesivă a zonelor pe la baza coloanei. Fracțiunile de soluție care conțin succesiv constituenții C, B și apoi A sînt colectați separat (poziția *e*).

Scanned with OKEN Scanner

Din cele descrise se observă că în cazul tehnicii de deplasare nu se folosesc coloane lungi. Această tehnică se aplică cînd unul sau mai mulți componenți ai amestecului de separat sînt puternic fixați pe faza fixă și nu pot fi antrenați cu solventul fazei mobile. Dezavantajul acestei tehnici constă în faptul că nu permite o separare perfectă a constituenților, zonele lor fiind într-o oarecare măsură suprapuse.

Tehnica frontală. Această tehnică constă în trecerea continuă prin coloană a amestecului speciilor de separat dizolvate în solventul care constituie faza mobilă. În acest mod, scurgerea (evacuarea) din coloană are loc în următoarea ordine : solventul pur, soluția constituentului cel mai puțin reținut de faza fixă, fracțiunea formată din solvent și primii doi constituenți din amestec mai puțin adsorbiți etc.

Deoarece prin această tehnică numai primul constituent al amestecului (mai puțin reținut pe faza fixă) se obține în stare pură, cromatografia frontală este foarte puțin utilizată și prezintă mai mult o importanță istorică.

a. Cromatografia de adsorbție

În cromatografia de adsorbție un curent de lichid provoacă migrarea diferențiată pe coloană a constituenților unui amestec, pornind de la o zonă inițială, într-un mediul poros care are proprietăți de adsorbție.

1) *Materiale*

Materialele necesare cromatografiei de adsorbție sînt : adsorbanții, solvenții și suportul cromatografic.

Adsorbanți. Un adsorbant ideal pentru utilizarea în cromatografia pe coloană în fază lichidă trebuie să posede o serie de proprietăți, printre care :

— să prezinte adsorbție față de un număr mare de substanțe :

— să aibă o putere mare de adsorbție, pentru a nu se satura cu cantități prea mici de substață ;

— fenomenul de adsorbție să fie reversibil, pentru ca eluarea să fie posibilă ;

— să fie insolubil în solventul fazei mobile ;

— să aibe o viteză de filtrare acceptabilă pentru a nu mări prea mult timpul de realizare a separării ;

— să conducă la rezultate reproductibile în cazul repetării aceleiași analize.

Dintre adsorbanții întrebuințați în cromatografie, alumina prezintă în cea mai mare parte aceste calități, ceea ce justifică larga sa utilizare.

Alumina folosită în cromatografie este livrată de firmele producătoare sub indicativul „pentru cromatografie“ și este preparată printr-un tratament special care poate fi realizat și în laborator. Acest tratament cuprinde următoarele faze :

— încălzirea aluminei comerciale „tehnic pură“ timp de trei ore la 380—400 °C, sub agitare mecanică ;

Scanned with OKEN Scanner

— amestecarea aluminei cu apă distilată și formarea suspensiei ;

— fierberea suspensiei de alumină pentru a îndepărta alcaliile libere. Această operație se repetă de mai multe ori, pînă cînd apa distilată de spălare rămîne neutră ;

— filtrarea suspensiei de alumină și spălarea cu alcool metilic și uscarea la 180—200 °C, sub presiune redusă (10 mm Hg). Temperatura de 180 °C conduce la o alumină cu o activitate în general suficientă. Temperaturile mai înalte măresc activitatea aluminei.

Silicea. În cromatografie sînt întrebuințate mai multe sorturi de silice, care sînt constituite din geluri mai mult sau mai puțin hidratate. Activitatea acestor silico-geluri depinde în mod deosebit de conținutul în apă, puterea adsorbantă descrescînd cu cantitatea de apă conținută. Silica-gelurile pot fi procurate sub calificativul „pentru cromatografie" sau se pot prepara în laborator. Metodele de preparare constă în următoarele faze :

— se prepară o soluție de 100 g acid silicic în 200 cm^3 apă distilată și se adaugă în volume mici sub agitare 200 cm^3 soluție de acid clorhidric 3 *N* ;

— se agită gelul format și se încălzește pe baie de apă într-un curent de aer care îndepărtează o parte din excesul de acid ;

— se pulverizează și se spală cu apă distilată pînă la dispariția ultimelor urme de acid ;

— se reîncălzește gelul astfel preparat la o temperatură constantă.

Cărbunele. Deși o serie de varietăți de cărbune au proprietăți adsorbtive, folosirea lor în cromatografie a fost mai redusă din cauza culorii negre care împiedică observarea zonelor colorate pe coloană.

Se disting două tipuri de cărbune activ :

— *cărbune nepolar*, preparat prin activarea cărbunelui la temperatura de 100 °C sau mai mare ;

— *cărbune polar*, preparat prin oxidarea cărbunelui la temperatură joasă.

Cărbunele nepolar prezintă o suprafață de tip grafitic, în care predomină carbonul propriu-zis. Suprafața cărbunelui polar este acoperită cu grupări care conțin oxigen, ca : hidroxil, carbonil etc. Cărbunele polar (oxidat) are proprietăți adsorbante asemănătoare cu oxizii metalici, adsorbînd preferențial moleculele polare și nesaturate.

În afara celor trei adsorbanți prezentați, în cromatografia pe coloană în fază lichidă se mai întrebuințează și silicați naturali și artificiali, geluri de fosfat de calciu, oxizi metalici etc. sau chiar adsorbanți de origine organică, ca amidon, celuloză, zaharoză.

Solvenți. Solvenții utilizați în cromatografia de adsorbție sînt foarte numeroși. Dintre aceștia se amintesc :

— *hidrocarburile* (eter de petrol, hexan, pentan, benzen, toluen, ciclohexan etc.) ;

— *derivații halogenați* (tetraclorură de carbon, cloroform, trifluorbenzen etc.) ;

— *alcoolii* (metilic, etilic, *n* și *izo*-propilic, *izo*-butilic, *izo-amilic* etc.) ;

— *acizii organici* (acetic, oleic, lauric etc.), precum și esterii acestora ;

— *bazele organice* ca piridina ;

— *eterii oxizi* (oxid de etil, de butil, de amil, metil-carbinol etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Suportul cromatografic. Ca suport se întrebuinţează, în general, materiale *inerte* care practic nu interacţionează nici cu solventul fazei mobile nici cu substanţele din amestecul de separat. Astfel se întrebuinţează sticla şi unele materiale plastice.

2) *Aplicaţii ale cromatografiei de adsorbţie*

Cromatografia de adsorbţie permite separarea unui număr mare de compuşi chimici, dintre care : hidrocarburi din amestecuri naturale (petrol brut şi fracţiuni de la distilarea petrolului), coloranţi organici (azoici, trifenilmetanici, xantenici etc.), proteine, porfirine, alcaloizi şi alte clase de compuşi organici.

Separarea şi dozarea hidrocarburilor aromatice. Metoda se aplică fracţiunilor de petrol care distilă sub temperatura de 250 °C. Se foloseşte o coloană cromatografică de 50 cm lungime, umplută cu silicagel. După introducerea în coloană a unui eşantion de 25—100 cm^3, se eluează coloana cu alcool etilic, iar fracţiunile se culeg pe la baza coloanei. Hidrocarburile saturate sînt primele care părăsesc coloana, apoi hidrocarburile aromatice a căror conţinut este determinat prin măsurarea indicelui de refracţie.

Separarea şi dozarea olefinelor. Metoda se aplică la fracţiunile de petrol care distilă sub temperatura de 315 °C. Se foloseşte o coloană cromatografică cu diametrul foarte mic (cîţiva milimetri) umplută cu silicagel. În proba supusă sperarării se introduce un amestec de indicatori de fluorescenţă specifici pentru componenţii existenţi în amestec. Volumul eşantionului supus separării este de 0,75—1 cm^3. Eluarea se efectuează cu alcool *izo*-propilic. Fracţiunile din amestec constituite din hidrocarburi olefinice, migrează odată cu indicatorul de fluorescenţă specific şi pot fi identificate şi dozate prin determinări de fluorescenţă în lumină ultravioletă.

b. **Cromatografia de repartiţie**

În cromatografia de repartiţie, faza fixă poate fi :
— apă sau soluţie tampon ;
— solvent organic mai puţin polar decît apa ;
— solvent mai puţin polar decît solventul fazei mobile.

În funcţie de natura fazei fixe, tehnicele cromatografiei de repartiţie pe coloană, se pot clasifica în :
— cromatografie de repartiţie directă ;
— cromatografie de repartiţie cu faza fixă mai puţin polară decît apa ;
— cromatografie de repartiţie, inversă.

Faza mobilă este, în majoritatea cazurilor, un solvent saturat cu faza fixă.

1) *Cromatografia de repartiţie, directă*

Faza fixă este constituită din apă pură reţinută pe un suport (celuloză, kiselgur, gel de silice etc.) sau dintr-o soluţie salină cu putere de tamponare, reţinută pe aceleaşi suporturi.

Scanned with OKEN Scanner

Faza mobilă este un solvent organic saturat cu apă de exemplu: *n*-butanol, *izo*-octan, metiletilcetonă, sau un amestec de apă şi un solvent organic miscibil cu apa (de exemplu : apă — *iso*-propanol 9 : 1, *n*-propanol-piridină-apă 1 : 3 : 1).

Modul de preparare a coloanei cromatografice şi condiţiile de utilizare a acesteia sînt funcţie de natura suportului şi de faza fixă folosită.

2) *Cromatografia de repartiţie cu fază fixă mai puţin polară decît apa*

Faza fixă este un solvent organic hidrofil nemiscibil cu faza mobilă (solvent organic nepolar).

Suportul fazei fixe este un gel de silice, kiselgur sau amestec al acestora.

Faza mobilă este un solvent organic saturat cu faza fixă. Se folosesc de exemplu, solvenţi, ca : *izo*-octan, ciclohexan, eter de petrol, benzen etc.

Această tehnică permite separarea cromatografică a substanţelor cu polaritatea ridicată, ca : acizi graşi superiori, acizi liberi etc. care în cromatografia de repartiţie directă nu se pot separa avînd mobilităţi foarte mari şi apropiate între ele ca valoare.

3) *Cromatografia de repartiţie, inversă*

Denumirea de „inversă", provine de la faptul că substanţele supuse separării cromatografice se eluează în ordine inversă în comparaţie cu separarea lor prin cromatografia directă.

De exemplu, pentru a separa cromatografic substanţele puternic lipofile, trebuie să se folosească o coloană cu un suport capabil să reţină o fază fixă, de asemenea, puternic lipofilă. Faza mobilă va fi un solvent mai polar decît solventul fazei fixe. Astfel, la separarea acizilor biliari faza fixă este formată din cloroform şi heptan (9 : 1), iar faza mobilă dintr-un amestec de metanol şi apă (1 : 1). Ţinînd seama de polaritatea celor două faze, separarea cromatografică astfel realizată aparţine tehnicii de repartiţie inversă. Dacă acelaşi amestec de acizi biliari este supus cromatografiei, în care faza fixă este apa, iar faza mobilă un amestec de alcool amilic şi cloroform (15 : 9), deci în condiţiile tehnicii de repartiţie directă, separarea obţinută se realizează în ordine inversă.

În tabela 2 sînt date cîteva exemple de separare prin tehnicile cromatografiei de repartiţie.

c. Cromatografia de schimb ionic

Schimbătorii de ioni sînt mase poroase fin divizate constituite din polimeri sintetici sau naturali insolubili care au grupări ionizabile acide (—COOH,—SO_3H) sau bazice (amoniu cuaternar, amine terţiare, secundare sau uneori chiar primare). Aceste substanţe au proprietatea de a schimba ionii fixaţi pe grupările ionizabile cu ionii prezenţi în soluţia cu care vin în contact.

Dintre schimbătorii de ioni utilizaţi în cromatografia pe coloană se citează schimbătorii organici sintetici, numiţi şi *răşini sintetice* şi pudra de celuloză substituită.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2

Separări prin cromatografie de repartiție

Suport	Fază fixă	Fază mobilă	Separarea de
	I. *Cromatografie de repartiție, directă*		
Silicagel	Apă	Izooctan saturat cu apă	Acid n-butiric și acid izobutiric
Silicagel	Tampon fosfat	Cloroform+n-butanol saturat cu apă	Acizi grași
	II. *Cromatografie de repartiție cu fază fixă mai puțin polară decît apa*		
Celit	Metanol+apă (15 : 5)	Ciclohexan sau eter de petrol	Colesterol și derivații acestuia
Silicagel	Anilină	Benzen+alcool izopropilic	Hidrocarburi
	III. *Cromatografie de repartiție, inversă*		
Kiselgur	Eter de petrol	Etanol+apă (1 : 1)	Lipide
Pudră de cauciuc	Eter de petrol	Acetonă+apă	Acizi grași

1) *Tipuri de rășini schimbătoare de ioni*

În funcție de natura grupării ionizabile, rășinile schimbătoare de ioni se clasifică în trei grupe : sulfonice, carboxilice și aminice. Rășinile comerciale se prezintă fie sub formă de grăunțe mici, obținute prin concasare, fie sub formă de bile de diferite dimensiuni a căror diametru variază între aproximativ 0,04 și 0,6 mm.

Rășinile schimbătoare de ioni se vînd sub formă acidă bazică, sau sub formă salină. De exemplu, un *cationit*-schimbător de cation (cu grupare $—SO_3H$) poate fi sub formă acidă (H^+) sau sub formă sodică (Na^+). Un *anionit*-schimbător de anioni (cu grupare aminică) poate fi sub formă de bază (OH^-) sau sub formă de clorhidrat (Cl^-).

O rășină schimbătoare de ioni este caracterizată prin *capacitatea totală* de schimb, care reprezintă numărul de grupări ionizabile conținut într-un gram de rășină uscată și tasată în coloana cromatografică. De asemenea, *capacitatea de fixare* a unui anumit ion reprezintă numărul de miliechivalenți-gram fixați prin schimb ionic de unitatea de masă de rășină. Capacitatea de fixare se măsoară în condiții date : o anumită formă a rășinei și o anumită soluție în care se află inițial ionul fixat. Capacitatea de fixare este inferioară în valoare, capacității totale.

Rășini cu grupări sulfonice. Rășinile sintetice cu grupări sulfonice sînt schimbători de cationi *tari*. Se utilizează trei tipuri : carbon sulfonat,

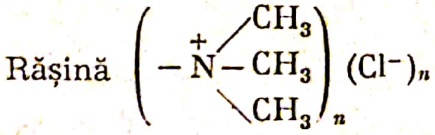
Scanned with OKEN Scanner

răşini fenol-formaldehidice sulfonate şi polistirenice sulfonate. Cele mai importante sînt răşinile rezultate din sulfonarea granulelor de copolimer de vinilbenzen-divinilbenzen. Exemplul tipic din această categorie este răşina *DOWEX 50*. Sub formă acidă ea este capabilă să reţină catinoii ; Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} etc.

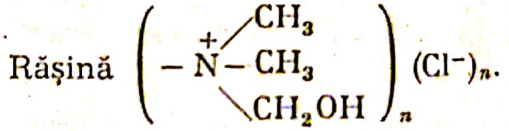
Răşini cu grupări carboxilice. Răşinile sintetice cu grupări carboxilice sînt schimbători de cationi *slabi*. Cea mai utilizată răşină din această clasă se obţine prin copolimerizarea acidului metacrilic cu un agent de reticulare, ca divinilbenzenul. Exemplul tipic este răşina *AMBERLIT I.R.C. 50*.

Aceste răşini sînt întrebuinţate pentru fixarea selectivă a substanţelor bazice.

Răşini cu grupări de amoniu cuaternar. Aceste răşini sînt denumite şi schimbători de anioni *tari*. Cele mai utilizate sînt răşinile obţinute din bile de polistiren prin clorometilare urmată de un tratament cu o amină terţiară. Răşinile tipice acestei clase sînt *DOWEX 1* şi *DOWEX 2 :*



Dowex 1



Dowex 2

Aceste răşini pot reţine diferiţi anioni.

Răşinile cu grupe aminice sînt denumite şi schimbători de anioni, *slabi*. Deoarece aceste răşini sînt baze slabe, capacitatea lor de reţinere a anionilor este funcţie de *p*H-ul soluţiei. Exemple tipice de răşini sînt *DOWEX 3* şi *ABERLIT IR$_4$B*.

2) *Pudra de celuloză schimbătoare de ioni*

Răşinile schimbătoare de ioni sînt utilizate pentru separarea substanţelor cu masă moleculară mică. Pentru separarea substanţelor cu masă moleculară mare se folosesc aproape exclusiv pudrele de celuloză.

Pentru ca pudrele de celuloză să rămînă insolubile în apă şi să nu se transforme în geluri cu rezistenţă mare pentru trecerea soluţiei prin coloană, trebuie să fie, în prealabil, slab substituite cu grupări ionizabile. Au fost preparate numeroase celuloze substituite cu diverse grupări ionizabile ca de exemplu : carboximetilceluloza, fosforilceluloza, dietilaminoetilceluloza, sulfoetilceluloza, sulfometilceluloza etc.

3) *Condiţionarea schimbătorilor de ioni*

Înainte de a fi întrebuinţate în cromatografie, schimbătorii de ioni comerciali trebuie purificaţi şi aduşi în forma ionică cerută de metodă. Aceste operaţii constituie „condiţionarea" schimbătorului de ioni. Diferitele trata-

Scanned with OKEN Scanner

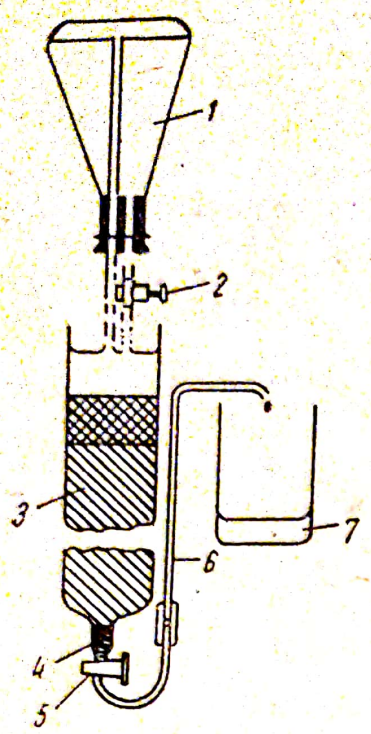


Fig. 62. Dispozitiv pentru condiționarea schimbătorilor de ioni:
1 — rezervor de reactiv; *2* — robinet; *3* — pat de rășină; *4* — vată de sticlă; *5* — robinet pentru debitul de element; *6* — dispozitiv pentru menținerea constantă a nivelului de lichid în coloană; *7* — vas de colectare.

mente la care trebuie supus un schimbător, înaintea folosirii lui în cromatografie, sînt de obicei indicate de autorul metodei.

În general, rășinile cu grupări sulfonice sînt condiționate, cu scopul de a li se asigura o capacitate maximă, în modul următor :

— sînt spălate alternativ, mai întîi, cu NaOH și apă (pînă la neutralitate) și apoi cu HCl și apă (pînă la neutralitate). Această operație se repetă de 4—5 ori folosind tehnica percolării prin filtrare pe o pîlnie Buchner sau într-un tub de sticlă prevăzut cu o alimentare continuă a lichidului de spălare (NaOH, HCl sau apă) ;

— în funcție de scopul urmărit, adică obținerea schimbătorului condiționat sub formă H^+ sau Na^+, ultima spălare se face cu HCl sau respectiv cu NaOH. Această operație se face numai cu puțin timp înainte de utilizarea schimbătorului și este urmată de o spălare abundentă cu apă distilată ;

— în funcție de separarea cromatografică care urmează să se efectueze cu schimbătorul condiționat, sînt indicate și alte operații specifice.

În figura 62 este prezentată schematic o instalație de condiționare a schimbătorilor de ioni.

Tratamente asemănătoare sînt utilizate și la condiționarea celorlalte tipuri de rășini schimbătoare de ioni.

4) *Aplicații ale cromatografiei de schimb ionic*

Cromatografia de schimb ionic are numeroase aplicații în separarea și dozarea substanțelor anorganice și organice. Principial se pot separa cromatografic, pe coloana cu schimbători de ioni, marea majoritate a cationilor și a anionilor anorganici. Identificarea și dozarea ionilor în fracțiunile de soluție culese la baza coloanei cromatografice se realizează apoi prin metode analitice adecvate : volumetrice, colorimetrice, spectrofotometrice, potențiometrice, polarografice, conductometrice etc.

Numeroase substanțe organice care formează ioni în soluție pot fi, de asemenea, separate prin cromatografia pe schimbători de ioni (acizi organici, aminoacizi, proteine etc.).

O aplicație importantă a cromatografiei de schimb ionic o constituie *prepararea sărurilor solubile*. În acest scop, dacă printr-o coloană cu schimbător de cation sub forma sodiu se trece o cantitate de acid HX a cărui sare de sodiu trebuie preparată, are loc procesul :

$$R{-}Na + HX \rightarrow RH + NaX$$

(în care, prin R se notează radicalul rășinii schimbătoare de cationi). Ionii de hidrogen înlocuiesc deci cationul Na^+ și în efluent se va găsi sarea de sodiu a acidului HX.

Scanned with OKEN Scanner

În mod asemănător se pot folosi coloane cu schimbători de anioni, cînd trecînd prin coloană o bază, de exemplu KOH are loc procesul :

$$[R—N(CH_3)_3]^+X^- + KOH \rightarrow [R—N(CH_3)_3]^+OH^- + KX$$

Se obține astfel sarea de potasiu a acidului HX.

Acest procedeu se aplică îndeosebi la prepararea sărurilor solubile ale acizilor organici și a sărurilor anorganice solubile care nu se pot prepara prin precipitare din soluție.

d. Aparatura utilizată în cromatografia pe coloană în fază lichidă

Tipuri de coloane cromatografice. În mod obișnuit, coloanele cromatografice sînt executate din tuburi de sticlă de lungime și diametru potrivit scopului urmărit. Coloanele sînt efilate la un capăt, așa cum s-a arătat și în figura 62 unde sînt prevăzute cu un dop din material poros (vată de sticlă, bumbac, frită etc.). La partea efilată, coloana este prevăzută cu un robinet sau clemă care poate opri curgerea eluentului iar la partea superioară cu pîlnii de separare sau vase de sticlă cu robinet lateral care servesc ca rezervor de eluent. Pentru menținerea unui nivel constant de lichid în coloană, se folosesc dispozitive de curgere așa cum se arată în figurile 63 și 64.

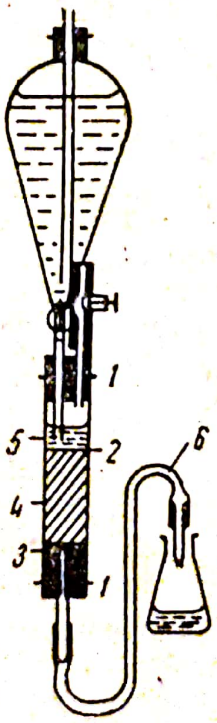


Fig. 63. Instalație simplă pentru cromatografie pe coloană :
1 — dop de cauciuc; *2* — disc de hîrtei; *3* — vată de sticlă; *4* — rășină schimbătoare de ioni; *5* — soluție; *6* — dispozitiv pentru menținerea nivelului constant.

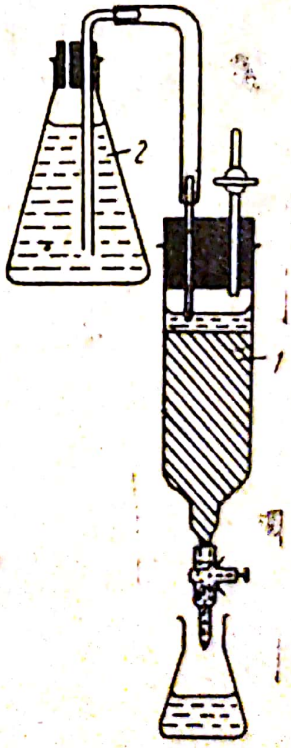


Fig. 64. Dispozitiv simplu pentru cromatografie pe coloană :
1 — coloană; *2* — dispozitiv pentru menținerea nivelului constant a lichidului din coloană.

În figura 65 este schițată o coloană cromatografică în care faza mobilă circulă de jos în sus.

Pentru separările cromatografice care se efectuează la temperaturi înalte se folosesc coloane cromatografice cu manta de încălzire (fig. 66). Cu ajutorul unui termostat se recirculă apă la temperatură constantă între manta și coloană.

Scanned with OKEN Scanner

Pe principiul cromatografiei pe coloana cu schimbători de ioni se bazează obținerea apei demineralizate. În acest scop se folosește o instalație cu două coloane (fig. 67), una conținînd un schimbător de anioni și alta un schimbător de cationi. Apa care străbate cele două coloane este final lipsită de anioni și cationi.

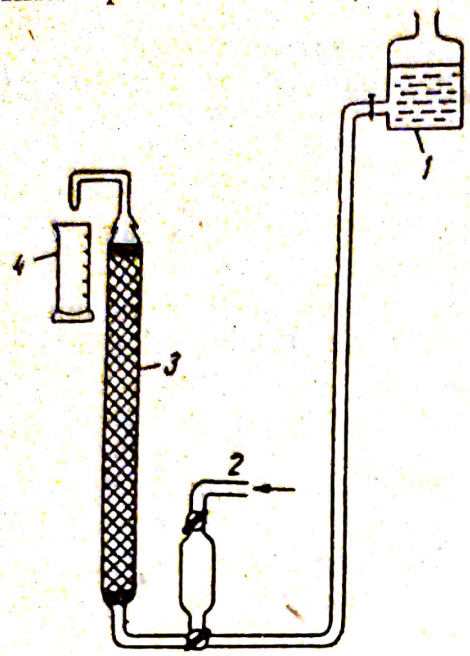


Fig. 65. Dispozitiv simplu pentru cromatografie pe coloană :
1 — rezervor de element; *2* — rezervor pentru proba de analizat; *3* — coloană; *4* — vas de prindere a ?

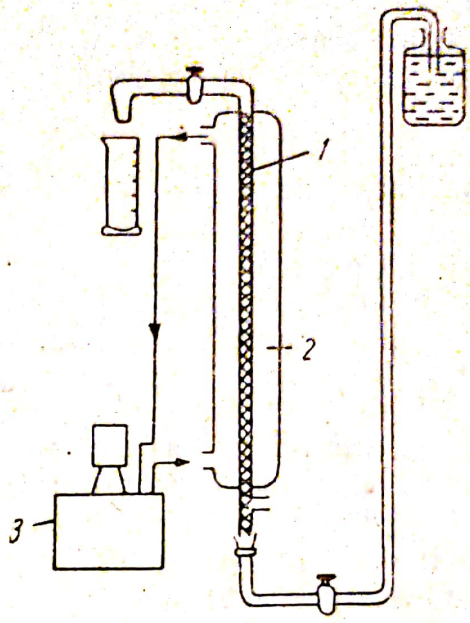


Fig. 66. Dispozitiv pentru cromatografie la temperatura înaltă :
1 — coloana; *2* — manta de încălzire; *3* — termostat.

Detectoare. Identificarea și estimarea cantitativă a componentului separat fie în efluent (partea din efluent care părăsește coloana), fie direct pe coloană constituie o problemă importantă în cromatografie. Această operație se realizează cu diferite dispozitive adecvate numite *detectoare*.

Un detector cromatografic este un dispozitiv care permite măsurarea în efluentul coloanei a unui parametru fizic care depinde de compoziție. Semnalul de ieșire al detectoarelor (în general un semnal electric) este proporțional cu cantitatea componentului separat în efluent și valoarea sa este afișată printr-o deviere a acului unui instrument de măsură (semnal analogic) sau printr-un număr (semnal digital).

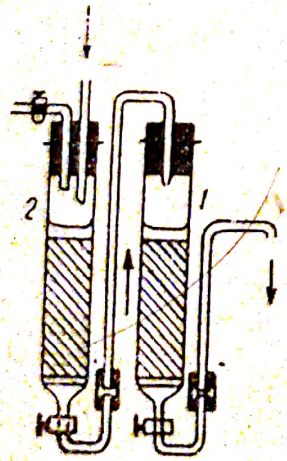


Fig. 67. Instalație pentru deionizarea apei :
1 — coloană cu schimbători de anioni; *2* — coloană cu schimbători de cationi.

Detectoare de coloană. Detectarea componenților pe coloană se efectuează, în general, prin examinarea vizuală a zonelor în cazul substanțelor colorate. Se întrebuințează adesea absorbanți îmbibați cu reactivi de culoare pentru specia supusă separării cromatografice.

Substanțele fluorescente pot fi urmărite în ultraviolet. Măsurile de conductibilitate în înaltă frecvență permit de asemenea detectarea directă pe coloană. Mai pot fi folosiți în același scop termistoarele care măsoară căldura de adsorbție.

Scanned with OKEN Scanner

Colectoare de fracțiuni. Detectarea componentului separat se efectuează continuu în efluent la ieșirea din coloană, sau în fracțiuni colectate la anumite intervale de timp.

Fracțiunile se colectează manual sau automat cu ajutorul *colectoarelor de fracțiuni.*

Cel mai simplu colector este o bandă de hîrtie de filtru care se deplasează prin fața orificiului de ieșire a efluentului din coloană și colectează fiecare picătură separat. Prin *developarea* benzii de hîrtie cu reactivi adecvați (de culoare) și compararea cu un set de etaloane se poate urmări evoluția componentului în efluent.

Se folosesc adesea drept colectoare, eprubete sau flacoane de sticlă gradate care sînt manipulate manual sau automat.

2. CROMATOGRAFIA PE HÎRTIE

În metodele de separare cromatografice descrise, suportul fazei fixe este constituit dintr-o pudră sau particule de dimensiuni mici tasate într-o coloană. Separări cromatografice similare se pot realiza și cu un suport al fazei fixe constituit dintr-un material poros dispus sub formă de foaie. Această foaie poate servi ca suport al fazei fixe (foaie de hîrtie impregnată cu un adsorbant) sau poate avea rolul de fază fixă (foaie de hîrtie schimbătoare de ioni).

În ambele cazuri, solventul fazei mobile urcă sau coboară de-a lungul foii prin capilaritate, datorită porozității materialului din care aceasta este executată.

Metoda denumită *cromatografie pe hîrtie* este foarte eficace și simplă, permițînd totodată fracționarea unor cantități foarte mici de substanță (de ordinul a cîtorva μg).

Oricare ar fi proprietatea cromatografică a hîrtiei întrebuințate, purtătoare a unui adsorbant, schimbător de ioni sau a unei faze lichide fixe), partea experimentală este în mare măsură comună și constă din următoarele operații :

— se depune cu ajutorul unei pipete un volum foarte mic de soluție a probei de analizat la cîțiva milimetri de extremitatea unei benzi de hîrtie cromatografică (pe o linie orizontală trasată pe bandă) ;

— se usucă pata lăsată pe hîrtie, de volumul de soluție de analizat ;

— se introduce extremitatea inferioară sau superioară a benizii de hîrtie (la care a fost depusă proba) într-un vas cu solventul care constituie faza mobilă. Întregul ansamblu este menținut într-o incintă închisă ;

— solventul fazei mobile urcă sau coboară prin capilaritate pe banda de hîrtie provocînd deplasarea spotului de substanțe existente în probă. Deplasarea este diferită pentru substanțele din amestec, ceea ce conduce la o separare a acestora pe verticală ;

— cînd deplasarea frontului de solvent este suficientă, operația este oprită, banda de hîrtie se usucă la etuvă și substanțele din amestec (eșalonate la diferite nivele pe verticală) sînt puse în evidență sub formă de pete diferit colorate. Adesea banda de hîrtie este pulverizată cu o soluție a unui reactiv care combinîndu-se cu substanțele separate formează pete mai ușor de observat și identificat.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul fenomenului cromatografic pe hîrtie este în principiu similar mecanismului acceptat la cromatografia pe coloană, considerîndu-se o repartiţie a substanţelor supuse cromatografierii între o fază fixă şi o fază mobilă. Şi în acest caz există un paralelism între mobilitatea speciilor care se separă şi coeficienţii lor de repartiţie între cele două faze. Această mobilitate este indicată prin simbolul R_f, care este egal cu raportul deplasării d a spotului speciei considerate pe banda de hîrtie şi deplasarea D a frontului fazei mobile (fig. 68) :

$$R_f = \frac{d}{D}.$$

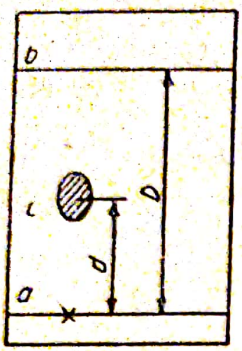


Fig. 68. Deplasarea spotului şi a frontului fazei mobile pe banda de hîrtie :
a — linia de start; *b* — frontul fazei mobile; *c* — spotul.

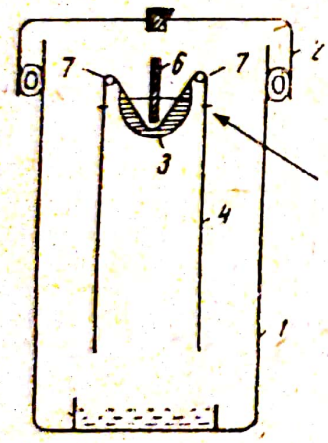


Fig. 69. Instalaţie pentru tehnica de developare descendentă.

a. Tehnici de lucru în cromatografia pe hîrtie

Developarea descendentă. Tehnica developării descendente constă, principial, din introducerea benzii de hîrtie cu extremitatea superioară în solventul fazei mobile care va străbate hîrtia prin capilaritate de sus în jos. Operaţia este efectuată într-un vas închis în atmosferă saturată cu vaporii solventului fazei mobile. Instalaţia necesară acestei tehnici este arătată schematic în figura 69.

În această instalaţie, în bacul de sticlă *1* închis etanş cu capacul *2*, se fixează la partea superioară un rezervor *3* care conţine solventul ce constituie faza mobilă. Banda de hîrtie cromatografică *4* este suspendată pe baghetele de sticlă 7, astfel încît cele două laturi să aibă lungimi egale. Un dispozitiv *6*, de forma unei plăci de sticlă care se poate coborî şi ridica pe direcţie verticală, permite introducerea mijlocului benzi în rezervorul cu solvent. Dacă pe banda de hîrtie se depune la nivelul indicat pe figură o picătură din proba de analizat se formează o pată, denumită *spot*. Folosindu-se de ambele laturi ale hîrtiei se pot efectua concomitent două cromatograme. Pe fundul bacului se află un vas Petri 5, ce conţine solventul fazei mobile care trebuie să satureze atmosfera din interiorul incintei cromatografice.

Developarea descendentă cu curgere continuă a solventului. Dacă substanţele supuse cromatografiei au o mobilitate mică, trebuie să se mărească viteza de deplasare a spoturilor. Acest lucru se realizează prin curgerea solventului fazei mobile dincolo de limita inferioară a benzii de hîrtie. Această curgere a solventului este uşurată dacă partea inferioară a benzii de hîrtie este decupată în formă de dinţi de ferăstrău (fig. 70). Instalaţia folosită pentru realizarea tehnicii de curgere continuă a solventului este identică cu aceea din figura 69.

Developarea ascendentă. În această tehnică de developare, extremitatea inferioară a hîrtiei cromatografice este pusă în contact cu o fază

Scanned with OKEN Scanner

mobilă care va străbate hîrtia de jos în sus prin capilaritate. În figura 71 este reprezentată instalația pentru developarea ascendentă.

În această instalație bacul de sticlă *1*, este acoperit etanș cu capacul *2*, iar pe fundul bacului se află un rezervor *3*, cu solventul fazei mobile. Hîrtia cromatografică *4* este dispusă sub forma unui cilindru introdus cu baza în rezervorul *3*.

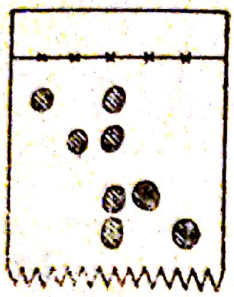


Fig. 70. Bandă de hîrtie cromatografică.

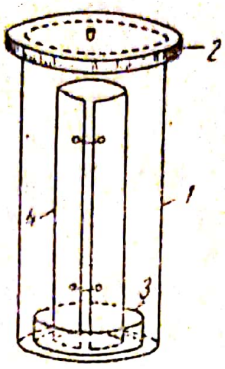


Fig. 71. Instalație pentru cromatografie ascendentă.

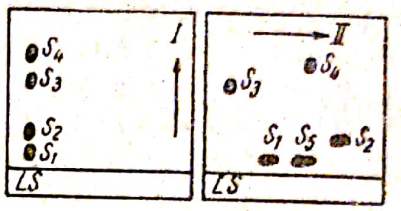


Fig. 72. Migrarea succesivă pe direcțiile (I) și (II) a unui amestec de cinci substanțe prin developare bidimensională :
LS — loc de start; S_1—S_5 — spoturile celor cinci substanțe.

Substanțele supuse cromatografiei sînt depuse sub formă de spoturi pe o linie orizontală la 3 cm de extremitatea inferioară a benzii de hîrtie. Hîrtia este introdusă cu această extremitate în rezervorul de solvent al fazei mobile pînă la o adîncime de 1 cm. Spoturile se găsesc deci inițial la 2 cm de suprafața solventului.

Developarea bidimensională. În această tehnică, developarea are loc mai întîi într-o direcție I a foi de hîrtie și apoi se schimbă faza mobilă și poziția hîrtiei, efectuîndu-se o nouă migrare pe direcția perpendiculară II.

Developarea bidimensională se poate realiza fie prin tehnica ascendentă, fie prin tehnica descendentă. În figura 72 este redată migrarea succesivă pe direcțiile I și II pentru un amestec de cinci substanțe supuse separării cromatografice pe hîrtie.

b. Tehnici auxiliare în cromatografia pe hîrtie

Uscarea cromatogramei. Indiferent de tehnica de developare folosită în cromatografia pe hîrtie, cromatogramele obținute după trecerea fazei mobile în timp suficient, sînt uscate în curent de aer sau în etuvă la 30 °C. După uscare, cromatograma este supusă unei serii de operații pentru a se pune în evidență spoturile formate în urma separării amestecului și identificării acestora.

Revelarea spoturilor. Petele de substanță (spoturile) sînt puse în evidență prin metode fizice (fluorescență în lumină cu lungime de undă de 3 600—3 660, Å, înregistrare fotografică a absorbției unei radiații luminoase, înregistrare radioautografică etc.) sau prin folosirea unor reactivi chimici de culoare.

Scanned with OKEN Scanner

Revelarea directă în fluorescență. Spoturile unora din substanțele separate pot fi puse în evidență prin citirea directă a fluorescenței în lumină Wood (3 600—3 660 Å). În acest scop se folosesc diverse lămpi emițătoare ca de exemplu : lămpi cu filtru Wood („Philips" HPW, tip 57 202 ; „Mazda" tip MAW 75 W etc.).

Înregistrarea fotografică. O radiație filtrată la 2 537 Å este îndreptată către suprafața cromatogramei provocînd o excitare a unora din substanțele separate. Sub cromatogramă se așază un film foarte subțire (0,08 mm) de nitroceluloză și apoi o hîrtie fotografică. Filmul de nitroceluloză oprește lumina ultravioletă de lungimi de undă mici și lasă să treacă lumina de fluorescență emisă de substanțele fluorescente, provocînd impresionarea hîrtiei fotografice. După developarea fotografică, spoturile substanțelor fluorescente sînt vizibile pe hîrtia fotografică sub formă de pete negre pe un fond alb-gri.

De asemenea este posibil ca o cromatogramă să fie așezată direct pe hîrtia fotografică și iluminată cu o lumină monocromatică de lungime de undă convenabilă. După developarea fotografică, spoturile substanțelor care absorb lumina de lungimea de undă dată apar pe hîrtie sub formă de pete albe pe un fond negru sau gri. Lungimea de undă utilizată se alege în funcție de natura și proprietățile optice ale substanțelor care au fost separate pe cromatogramă.

Revelarea radioautografică. Dacă substanțele separate sînt radioactive, cromatograma este așezată pe un film sensibil (pentru radiografie) și lăsată în contact un timp suficient pentru impresionare. Operația se execută la întuneric. După developarea fotografică, spoturile substanțelor radioactive apar pe film sub formă de pete negre pe un fond transparent. Această tehnică de revelare se poate aplica la compușii care conțin izotopi radioactivi ca : ^{32}P, ^{14}C, ^{35}S, ^{131}I etc.

Toate metodele fizice de revelare a substanțelor pe cromatogramă sînt foarte sensibile și au avantajul de a lăsa intactă cromatograma. Din intensitatea de înnegrire a hîrtiei fotografice sau a filmului se poate determina cantitatea de substanță existentă inițial în amestec, într-un mod analog cu determinările cantitative din analiza spectrală.

Utilizarea reactivilor de culoare. Prin pulverizarea pe cromatogramă a unei soluții care conține un reactiv de culoare specific pentru una sau mai multe din substanțele separate pe hîrtie se obțin pete colorate caracteristic, care permit punerea în evidență a acestor substanțe și aprecierea cantității lor în amestec, din intensitatea culorii. Desigur, această tehnică are dezavantajul alterării (impurificării) substanțelor separate cu reactivii chimici folosiți.

Recuperarea substanțelor separate prin cromatografia pe hîrtie. Tehnicile cromatografiei pe hîrtie sînt folosite mai mult în scopuri analitice, și anume : separarea unor substanțe în cantități mici, identificarea și determinarea cantității lor în amestecul analizat.

Cromatografia pe hîrtie poate servi însă și la microseparări ale unor substanțe. Acest fapt este deosebit de util în cazul unor substanțe care se află în cantități foarte mici și ca atare tehnica separării pe hîrtie este utilizabilă.

Recuperarea substanțelor separate prin cromatografia pe hîrtie se efectuează prin detașarea de pe cromatogramă a regiunii în care se află spotul

Scanned with OKEN Scanner

respectiv și eluarea acestei porțiuni de hîrtie prin tehnica descendentă. În acest fel substanța separată inițial pe hîrtie este adusă într-un volum mic de solvent.

3. CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE

În cromatografia pe strat subțire, faza fixă stă dispusă pe o suprafață plană (placă de sticlă, de material plastic, etc.) și poate fi constituită dintr-o peliculă de lichid depusă pe un material poros solid sau granular. Faza mobilă este totdeauna un lichid.

În general, orice substanță cu proprietăți adecvate se poate întrebuința ca fază fixă, dar cele mai utilizate sînt silicagelul, alumina și rășinile macromoleculare. La baza cromatografiei pe strat subțire stau fenomenele de adsorbție, de repartiție sau de schimb ionic, deci aceleași ca în cazul cromatografiei pe coloană. Developarea plăcilor în cromatografia pe strat subțire se efectuează prin tehnicile cromatografiei pe hîrtie, adică : developarea descendentă, ascendentă, bidimensională și radială sau circulară. Cromatografia pe strat subțire este deci o metodă intermediară între cromatografia pe coloană și cromatografia pe hîrtie. Placa cromatografică are avantajul de a putea fi utilizată în prezența unor reactivi corosivi care atacă hîrtia.

Prepararea plăcilor cromatografice. Se prepară o pastă a substanței active (alumină, silicagel etc.) cu o granulație fină, la care se adaugă un liant. Pasta astfel preparată se întinde cu un dispozitiv special pe plăci cu fețe perfect plane, în grosime uniformă (0,2—1 mm). Drept liant se întrebuințează : amidonul, ghipsul, carboximetilceluloza, gelatina, agaragarul etc.).

Tehnica de lucru în cromatografia în strat subțire este asemănătoare cu tehnica folosită în cromatografia pe hîrtie. Developarea cromatogramelor se efectuează în camere cromatografice speciale efectuate din sticlă. Aceste camere sînt asemănătoare principial cu camerele folosite în cromatografia pe hîrtie cu deosebirea că sînt astfel construite încît banda de hîrtie să poată fi înlocuită cu placa cromatografică. În ultimul timp se fabrică și camere cromatografice izoterme, care au pereții dubli prevăzuți cu un sistem de termostatare prin care circulă apă menținută la temperatură constantă cu ajutorul unui termostat.

4. ELECTROFOREZA

Electroforeza este fenomenul de migrare a particulelor încărcate electric, sub influența unui cîmp electric constant și a unui solvent.

Uneori se utilizează termenii de *cataforeză* și *anaforeză*, care subliniază că migrarea particulelor are loc spre catod sau spre anod. Separările prin electroforeză se pot realiza atît pe hîrtie cromatografică cît și pe placa cromatografică cu strat subțire.

Pentru efectuarea separărilor prin electroforeză pe hîrtie, se leagă doi electrozi la capetele benzii de hîrtie cromatografică îmbibată cu faza mobilă. Soluția cu amestecul de reperat este depusă la mijlocul benzii de hîrtie. Aplicînd celor doi electrozi o diferență de potențial, particulele încărcate, componenți ai amestecului vor migra cu viteze diferite spre electrodul corespunzător. Migrarea durează 1—10 ore. După migrare hîrtia cromatografică este tratată la fel ca în cromatografia pe hîrtie. În mod asemănător se lucrează și în electroforeza pe strat subțire.

Dacă la migrarea pe direcția inițială nu se realizează o separare suficientă a componenților, se poate repeta electroforeza pe o direcție de migrare perpendiculară pe prima *(electroforeză bidimensională)*. Pentru separarea unor cantități mari de componenți ai amestecului, se execută o electroforeză continuă, cîmpul electric fiind aplicat perpendicular pe direcția de migrare a solventului.

Prin electroforeză se separă substanțele încărcate electric, ca de exemplu, aminoacizii, peptidele etc. Electroforeza este utilizată și pentru analiza cantitativă a unor substanțe, după separare. Analiza cantitativă se realizează prin determinarea directă pe hîrtie sau placă a unei proprietăți a spotului (densitate optică, fluorescență, radioactivitate etc.) sau indirect, cînd se extrag spoturile prin eluare cu un solvent adecvat și se determină apoi concentrația substanței în eluat prin diferite metode (colorimetric, polarografic, conductometric etc.).

5. CROMATOGRAFIA ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Cromatografia se poate aplica și în cazul cînd amestecul de separat este gazos sau volatil, iar antrenarea este realizată cu ajutorul unui curent de gaz, denumit *gaz vector* sau *gaz purtător*. Asemănător cromatografiei în fază lichidă și în cromatografia în fază gazoasă, faza fixă poate fi un absorbant sau un lichid cu tensiune de vapori foarte mică (la temperatura de utilizare) repartizați fie pe suprafața unui suport inel (coloană clasică), fie pe suprafața pereților unui tub de diametru mic (coloană capilară).

Deci se disting :

— cromatografia gaz-solid ;
— cromatografia gaz-lichid.

În ambele cazuri mecanismul migrării pe coloană este principial același. În cromatografia gaz-solid are loc o succesiune de fenomene de adsorbție și desorbție repetate. În cromatografia gaz-lichid are loc o succesiune de fenomene de evaporare și redizolvare, repetate.

În urma trecerii prin coloană, fiecare gaz din amestec ajunge după un anumit timp, care depinde de viteza proprie de migrare, la capătul coloanei cromatografice. Coloana este prevăzută la capătul de ieșire al gazelor cu un detector care are rolul de a măsura concentrația gazului separat în gazul vector la timpul t (detector diferențial) sau cantitatea de gaz care a străbătut secțiunea de ieșire a coloanei (detector integrator). Din acest punct de vedere, cromatografia de gaze impune folosirea unor detectoare care să înregistreze automat semnalul de ieșire. Cu ajutorul detectoarelor

Scanned with OKEN Scanner

diferențiale se obțin curbe de eluare cu maxime (fig. 73), iar cu detectoarele integratoare se obțin curbe cu paliere (fig. 74).

Cu ajutorul curbelor de eluție înregistrate, din abscisa corespunzătoare maximului picului (curba diferențială) sau a punctului de inflexiune (curba integrată) se determină *timpul de reținere* sau timpul de rămînere a ga-

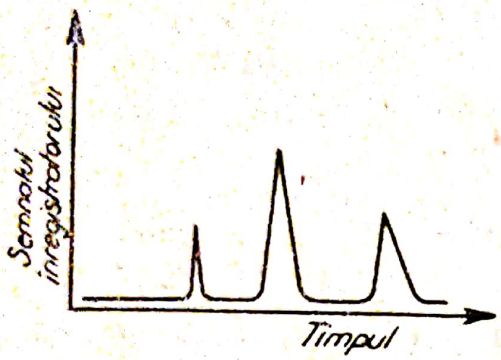


Fig. 73. Curbă de eluție obținută cu un înregistrator diferențial.

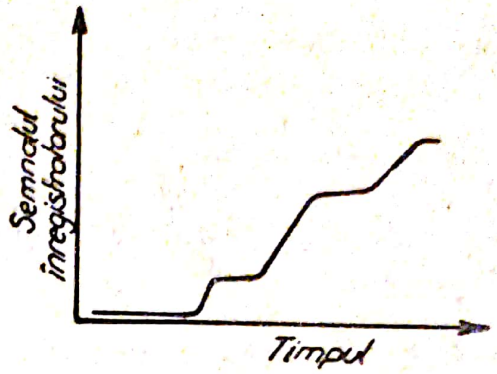


Fig. 74. Curbă de eluție obținută cu un înregistrator integrator.

zului considerat în cromatograf de la introducerea sa în capul coloanei pînă la ajungerea sa la detector. Timpul de reținere depinde printre alți factori de debitul gazului vector. Produsul dintre timpul de reținere și debitul gazului vector se numește *volum de reținere*. Pentru un anumit cromatograf și la o temperatură dată, volumul de reținere este caracteristic pentru fiecare gaz în parte și poate servi la *identificarea* acestui gaz într-un amestec. Pe de altă parte, aria închisă pe grafic de un pic sau diferența înălțimii a două paliere, sînt proporționale cu masa de substanță care a traversat coloana cromatografului. Deci cu ajutorul curbelor înregistrate se poate efectua și determinarea cantitativă a substanțelor gazoase separate.

Aparatura și tehnica de lucru a cromatografiei în fază gazoasă

Aparatura. Astăzi se fabrică un număr mare de tipuri de cromatografe de gaze. În general acestea au următoarele părți constitutive (fig. 75).

— un rezervor de gaz vector constituit dintr-o butelie de oțel în care gazul se află la presiune înaltă ;

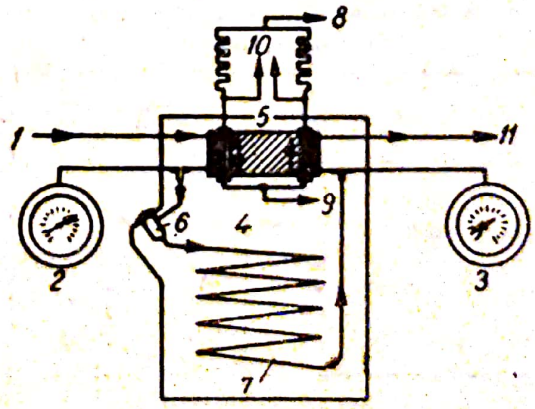


Fig. 75. Schema unui cromatograf de gaze clasic :
1 — intrarea gazului vector; *2* și *3* — manometre intrare-ieșire; *4* — termostatul; *5* — catarometrul; *6* — introducerea probei; *7* — coloană cromatografică; *8* și *9* — la borne de alimentare ale detectorului; *10* — la bornele înregistratorului; *11* — la instrumentul de măsurare a debitului de gaz.

— un reductor de presiune care permite stabilirea unui debit de gaz constant și de o valoare dorită în general cuprinsă între 1 la 3 kg/cm² ;

— un manometru *2* pentru măsurarea presiunii de intrare a gazului vector ;

— o coloană cromatografică 7 cu accesoriile sale (camera de introducere a probei, termostatul) ;

— un detector 5 care poate fi cu o singură cale de trecere a gazului (detector de ionizare în flacără) sau cu două căi (o cale pentru gazul vector pur care are rol de sursă de comparație și a doua cale pentru gazul vector+efluent). Cel mai frecvent utilizat este catarometrul sau celula de conductibilitate termică ;

— un manometru 3 pentru măsurarea presiunii de ieșire.

Drept gaze vectoare se întrebuințează : azotul, argonul, hidrogenul și vapori de alcool etilic.

Adsorbanții. În cromatografia de adsorbție în fază gazoasă se utilizează adsorbanții clasici, ca : alumină activată, cărbune activ, gel de silice, zeoliți etc.

Suporturi. În cromatografia gaz-lichid, granulele dintr-un material poros ca celit (pămînt de diatomee) sau un sort de cărămidă refractară silicioasă, se întrebuințează ca suporturi ai fazei fixe.

Faze staționare lichide. În tabela 3 sînt date cîteva exemple de lichide utilizate ca faze staționare în cromatografia în fază gazoasă și domeniul de temperatură în care se folosesc.

De asemenea o serie de derivați nitro, amine, amide, esteri, nitrili, hidrocarburi etc. pot reprezenta faza staționară.

● **Coloanele cromatografice.** *Coloanele tradiționale* sînt tuburi de sticlă sau metalice (cupru, oțel inoxidabil) în formă de U, W sau spirală. Diametrul lor interior este de 4—6 mm pentru scopurile analitice și pînă la 20 mm pentru scopuri preparative. Lungimea coloanelor diferă în funcție de tipul de cromatografie. Astfel coloanele pentru cromatografia gaz-solid sînt în general mai scurte de 1 m, în timp ce coloanele pentru cromatografia gaz-lichid sînt de cîțiva metri.

Coloanele capilare sînt constituite din tuburi de sticlă, de material sau metal (oțel inoxidabil, cupru, argint, aur etc.) cu diametrul interior de cîteva zecimi de milimetru. Lungimea lor poate ajunge pînă la cîteva sute de metri. Faza staționară lichidă este dispusă într-un film foarte subțire pe pereții coloanei. Introducerea fazei staționare lichide în coloana capilară se efectuează printr-o tehnică specială urmînd indicațiile date de prospectul aparatului.

Tabela 3

Faze staționare folosite în cromatografia în fază gazoasă

Faza staționară	Domeniul de temperatură
Squalane	20—150 °C
n-hexadecan	20—50 °C
Diglicerol	20—100 °C
Ftalat de dinonil	20—100 °C
Dimetilformamidă	—20—+20 °C
Benzildifenil	80—150 °C

Dispozitivele de introducere a probei de analizat. În cazul eșantioanelor de gaz se utilizează dispozitive care sînt vase speciale cu volum determinat în care gazul supus cromatografiei poate circula sau poate fi introdus printr-o vidare prealabilă. Acest dispozitiv poate fi introdus în circuitul gazului vector prin comutarea unui robinet adecvat.

Pentru eșantioanele lichide, se folosesc camere de vaporizare aduse la o temperatură superioară temperaturii coloanei. Eșantionul se introduce în circuitul gazului vector cu ajutorul unei pipete capilare sau a unei seringi.

Scanned with OKEN Scanner

H. MĂSURI DE PROTECȚIE A MUNCII

În cadrul laboratorului în care se efectuează diferitele metode și tehnici de separare, pentru evitarea unor accidente în timpul lucrului este necesar să se respecte anumite măsuri de protecție a muncii.

Nerespectarea acestor măsuri, cît și folosirea incorectă a unor instalații sau manipularea neatentă a unor substanțe chimice pot provoca accidente uneori cu urmări grave.

Una dintre obligațiile de bază ale oricărei persoane care lucrează în acest laborator este *purtarea halatului* din pînză de bumbac de preferință de culoare albă (nu este permisă folosirea halatelor confecționate din materiale sintetice care de cele mai multe ori sînt ușor inflamabile). Halatul protejează îmbrăcămintea și pielea împotriva acțiunii vătămătoare a stropilor unor substanțe chimice. Acesta trebuie să fie întotdeauna curat pentru a nu constitui el însuși o sursă de substanțe vătămătoare toxice sau inflamabile. Pentru a se putea dezbrăca ușor în caz de aprindere, halatul trebuie să se încheie cu cîțiva nasturi în partea din față.

Manipularea neatentă a substanțelor chimice prezintă, de asemenea, pericol de accidentare.

O primă condiție necesară pentru manipularea corectă a unor substanțe chimice este cunoașterea prealabilă a proprietăților substanțelor respective. Din acest punct de vedere înainte de manipularea unei substanțe chimice trebuie cunoscută cu precizie acțiunea toxică, inflamabilă, explozivă etc. ale acesteia. Aceste caracteristici sînt de obicei indicate pe etichetele ambalajului substanței.

Numeroase accidente se produc la manevrarea damigenelor cu lichide inflamabile sau caustice (acizi sau baze concentrate, solvenți organici, cum ar fi benzen, alcooli etc.). Deoarece acestea constituie un pericol permanent de accidente, este interzisă păstrarea în laborator a vaselor de sticlă, cu substanțe caustice sau inflamabile, cu capacitatea mai mare de 5—10 l. La transvazarea acestor substanțe din vase mai mari în vase mai mici, cei care execută aceste operații (laboranții) vor purta neapărat echipamentul de protecție format din halat, șorț și mănuși din cauciuc, ochelari pentru protejarea ochilor împotriva stropirii cu substanțe chimice care pot provoca arsuri (acizi, baze etc.).

Trebuie să se evite pe cît posibil pipetarea soluțiilor care emană vapori toxici. Dacă totuși pipetarea nu poate fi evitată (prin utilizarea de exemplu a unor biurete automate) se vor utiliza pipete cu cauciuc de siguranță.

În cazul manipulării unor substanțe toxice este absolut obligatorie purtarea măștii contra gazelor cu cartușe filtrante, caracteristice substanțelor cu care se lucrează.

Fiecare persoană care lucrează în laboratorul de metode și tehnici de separare trebuie să cunoască modul în care se manipulează și se păstrează masca contra gazelor și ce măsură de mască i se potrivește. Este indicat ca în fiecare laborator să existe un set de măști contra gazelor de măsuri diferite. Aceste măști sînt absolut necesare în cazul apariției unor defecțiuni în funcționarea nișelor, sau la apariția unor avarii la instalații de distilare sau extracție.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în cazul aparatului Soxhlet de extracție cu solvenți, este posibilă degajarea sub formă de vapori a solventului în incinta laboratorului, dacă s-a omis deschiderea robinetului de apă pentru răcirea refrigerentului. Acești vapori care uneori prezintă acțiuni toxice pot provoca intoxicări grave.

Manipularea incorectă a instalațiilor de laborator poate duce la apariția unor defecțiuni cu consecințe grave asupra celor care le folosesc.

Utilajele cele mai frecvent întîlnite în cadrul laboratorului de metode și tehnici de separare sînt instalațiile din sticlă, surse de încălzire, pompe de vid etc.

La manipularea sticlăriei de laborator se pot produce accidente în timpul curățirii vaselor, la montarea sau demontarea instalațiilor cît și în timpul lucrului.

Pentru curățirea sticlăriei se folosesc diferite substanțe degresante (detergenți, sodă, amestec oxidant etc.). Frecarea precipitatelor de pe pereții de sticlă ai vaselor se face numai cu perii speciale de dimensiuni adecvate. Nu este permisă utilizarea nisipului pentru curățirea vaselor, deoarece acesta poate zgîria sticla înlesnind spargerea instalației.

Înainte de montarea unei instalații este necesară verificarea cu atenție a fiecărei părți componente. Nu este permisă utilizarea unor instalații sau părți componente ale acesteia, care prezintă ciocnituri sau zgîrieturi mai pronunțate care fac posibilă spargerea instalației în timpul lucrului.

Spargerea unei instalații în timpul lucrului duce la împroșcarea celor care se găsesc în preajmă cu substanțele cu care se lucrează (uneori fierbinți, caustice sau toxice) urmată apoi de împrăștierea vaporilor sau gazelor în întregul laborator. În cazul în care vaporii sau gazele rezultate sînt ușor inflamabile, iar în laborator există surse de încălzire cu flacără aprinsă, pot avea loc și incendii.

În general aparatura din sticlă se poate sparge în timpul lucrului dacă nu a fost verificată și montată corect. O încălzire neomogenă a sticlăriei poate duce de asemenea la spargerea instalației datorită fenomenelor de supraîncălzire pe porțiuni limitate. Efecte termice pot apare și la operațiile de diluare a soluțiilor. Astfel, de exemplu, la diluarea acidului sulfuric concentrat se degajează o cantitate mare de căldură care produce vaporizarea bruscă a apei ducînd la împroșcarea cu picături de acid sau spargerea vasului. Din aceste motive diluarea se face prin turnarea acidului în apă în porțiuni mici și sub agitare continuă. Deseori se pot sparge instalațiile de sticlă datorită răcirilor bruște. Astfel, în cazul unor instalații de distilare, dacă tuburile din cauciuc, prin care se face circulația apei pentru răcirea refrigerentului, nu sînt fixate bine, se pot desface, iar stropirea cu apă rece a balonului în care se face încălzirea provoacă spargerea acestuia. Din aceste motive baloanele de distilare trebuie să fie din sticlă de calitate superioară, cu pereții mai groși și neapărat cu fundul rotund (nu plat).

Încălzirea aparatelor din sticlă trebuie să se facă treptat omogenizîndu-se continuu lichidul din interior prin agitare manuală (dacă e posibil) sau mecanică. Agitatoarele mecanice trebuie bine centrate.

În cazul baloanelor de distilare este indicată introducerea de la începutul încălzirii a unor mici bucățele de porțelan poros, care reglează fierberea, nepermițînd supraîncălzirea lichidului, ceea ce ar avea ca efect o degajare bruscă de vapori care poate provoca spargerea instalației.

Scanned with OKEN Scanner

O atenție deosebită trebuie să se acorde de asemenea instalațiilor care funcționează sub vid sau la presiune. Manipularea incorectă a acestor instalații poate fi urmată de explozii. În cazul lucrului la asemenea instalații este obligatorie purtarea ochelarilor de protecție cu lentile incasabile deoarece în urma exploziilor sticla obișnuită spărgîndu-se poate răni ochiul. Este indicată montarea, în fața unor asemenea instalații, a unor paravane de protecție din sticlă groasă prevăzută cu armătură de sîrmă.

În cazul instalațiilor care funcționează cu ajutorul curentului electric trebuie luate toate măsurile pentru evitarea accidentelor prin electrocutare.

Măsuri de prim ajutor. În cazul unor *arsuri chimice* o primă măsură ce trebuie luată este îndepărtarea hainelor stropite cu reactivi și spălarea rapidă, cu multă apă, a locului de pe corp care a fost stropit cu substanța respectivă.

După spălare se procedează la neutralizarea acțiunii reactivului.

Astfel în cazul arsurilor cu acizi se spală locul atacat cu o soluție de bicarbonat de sodiu 2%, iar în cazul arsurilor cu baze alcaline, spălarea se face cu soluții de acid boric sau acetic 2%.

După neutralizare se unge locul arsurii cu vaselină apoi se aplică un pansament.

În cazul unor arsuri pe suprafață mare sau profunde se vor îndepărta prin spălare substanțele respective după care se va recurge la ajutorul medicului.

În cazul pătrunderii în ochi a unor substanțe corosive, aceștia se spală imediat cu apă apoi cu soluție neutralizantă. Spălarea se efectuează cu ajutorul unei pipete sau al unui pahar special pentru spălat ochii. Trebuie de asemenea consultat neapărat medicul specialist.

În cazul unor *intoxicații* cu substanțe chimice prima măsură de prim ajutor este scoaterea rapidă a accidentatului din laboratorul sau încăperea în care se găsește substanța toxică respectivă. Se scot apoi hainele care sînt eventual îmbibate cu substanță toxică sau care pot jena respirația accidentatului. Dacă este necesar se face respirația artificială.

Este recomandabil ca accidentatul să fie învelit și să i se încălzească membrele cu sticle cu apă caldă.

În același timp trebuie să se apeleze la ajutorul medicului.

Aplicații

1. Se dau următoarele amestecuri eterogene de substanțe binare solide :

   a) nisip+sulf ;

   b) fier+zinc ;

   c) cupru+zinc ;

   d) fier+nisip ;

   e) sulf+fier ;

   Să se indice justificîndu-se răspunsul pentru care dintre aceste amestecuri se poate aplica un procedeu magnetic de separare.

Scanned with OKEN Scanner

2. În figura 76 sînt indicate cîteva pîlnii de filtrare.

Să se specifice în care dintre cele trei cazuri, hîrtia de filtru este corect așezată pentru filtrare.

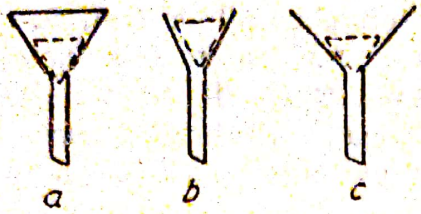
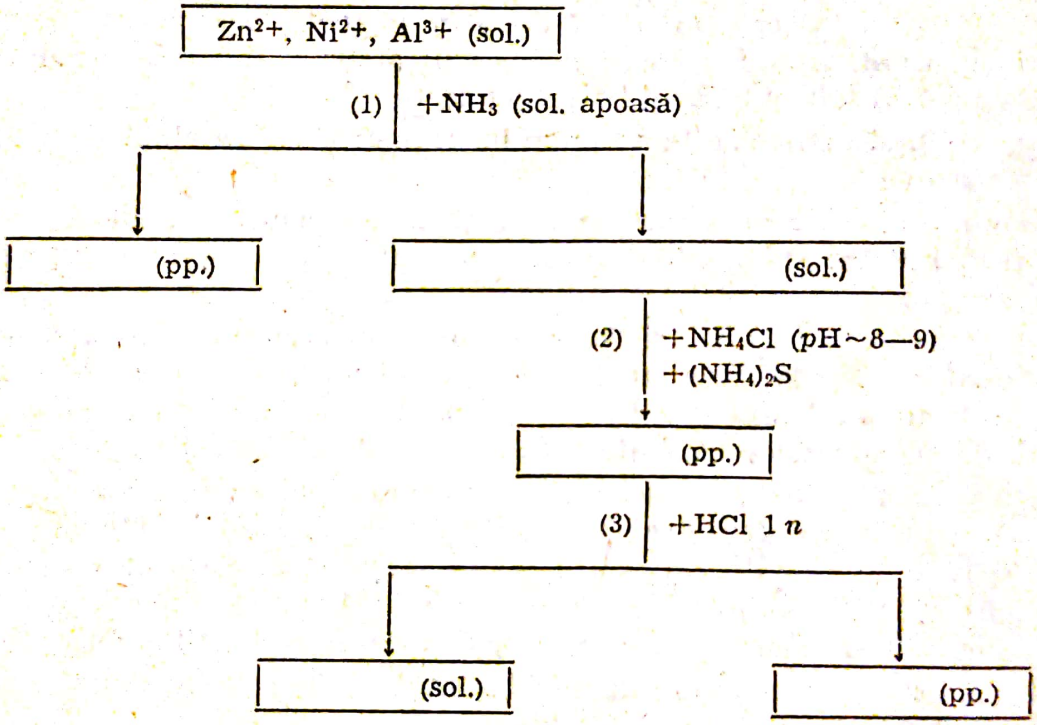


Fig. 76. Așezarea filtrului pe pîlnie.

3. Prin precipitări cu reactivi specifici pot fi efectuate numeroase separări. În schema-program de mai jos se indică posibilitatea separării amestecului de ioni Z_n^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+} dintr-o soluție :



a) Scriindu-se procesele chimice care au loc în etapele (1), (2) și (3) ale schemei de separare să se completeze rubricile respective cu produși rezultați. ((pp.)=precipitat ; (sol.)=soluție).

b) Precipitatele obținute, se pot separa din soluții prin operația de _____.

4. În multe cazuri în urma unor sinteze chimice rezultă amestecuri omogene de substanțe.

În tabela de mai jos sînt indicate cîteva asemenea amestecuri, împreună cu punctele de fierbere ale componentelor.

a) Să se specifice în care din aceste cazuri este posibilă separarea cel puțin a unui component din amestec printr-o distilare simplă.

b) Pentru cazurile în care nu este posibilă separarea amestecurilor prin distilare simplă să se explice de ce nu poate fi utilizată această tehnică de separare.

Scanned with OKEN Scanner

Nr. amestec	Substanțele componente ale amestecului	t_f (°C)
1	Benzen Nitrobenzen	80 211
2	Diaxan Apă	101 100
3	o-Diclorbenzen Diclormetan	179 42
4	Fenol Acetonă Benzen	181 56 80
5	Ciclohexanol Furfurol	161 162
6	Anilină Fenol o-Diclorbenzen	184 181 179

5. Se supune distilării la presiune normală, într-o coloană de mare eficacitate, un amestec de etanol-apă. Prin măsurarea indicelui de refracție al distilatului, s-a găsit aceeași valoare ca și a amestecului inițial.

a) Care este explicația fenomenului ?

b) Ce concluzie se poate trage asupra amestecului etanol-apă supus distilării ?

6. Să se deseneze schematic o instalație la care să se potrivească următoarea legendă :

1 — generator de vapori (marmită) ; 2 — balon de antrenare ; 3 — refrigerent (Liebig) ; 4 — vas de culegere.

b) Realizarea instalației de la pct. a) servește la separarea componenților unui amestec prin procedeul numit _____ .

7. Folosindu-se reactivii : HCl și NaOH, și o pîlnie de separare și alta de filtrare calitativă, să se propună cîte o posibilitate de separare a următoarelor amestecuri :

1) fenol și benzen ;

2) naftol și naftalină.

8. În dulapul cu sticlărie al unui laborator de metode și tehnici de separare se găsesc printre altele următoarele ustensile :

1 — balon Würtz ; *2* — balon cu un singur gît scurt (ștefuit) cu fund rotund ; *3* — refrigerent cu apă (Liebig) ; *4* — refrigerent ascendent cu bule ; *5* — pîlnie de separare ; *6* — termometre ; *7* — extractor ; *8* — pîlnie Büchner ; *9* — alonjă simplă ; *10* — vas de siguranță ; *11* — vas de colectare ; *12* — exsicator.

a) Pentru efectuarea unei distilări simple :

1) să se indice care din ustensilele enumerate mai sus sînt necesare realizării instalației ;

Scanned with OKEN Scanner

2) să se deseneze instalația de distilare simplă.

b) Pentru efectuarea unei extracții repetate după procedeul Soxhlet să se indice care din ustensilele enumerate mai sus sînt necesare realizării aparatului Soxhlet.

9. Constanta de repartiție, notată prin _____ este constanta _____ de repartiție a unei specii chimice (ioni sau molecule) între faza _____ și faza _____.

10. Pentru o specie chimică A, constanta de repartiție, reprezintă *(produsul) (raportul)* dintre concentrațiile speciei A între cele două faze. Deci, dacă se notează prin f — faza fixă și prin m — faza mobilă :

$$(K_r = [A]_f \cdot [A]_m)\ \left(K_r = \frac{[A]_f}{[A]_m}\right)\ \left(K_r = \frac{[A]_m}{[A]_f}\right).$$

Se va tăia ceea ce nu corespunde realității.

11. În tabela de mai jos sînt date valorile constantelor de repartiție pentru substanțele A, B și C, care găsindu-se într-un amestec sînt supuse separării pe o coloană cromatografică.

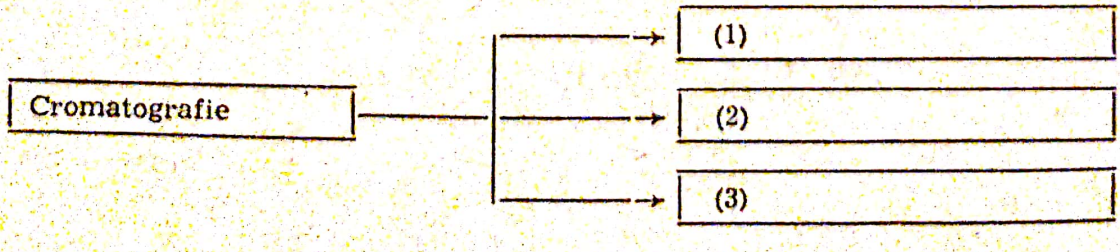
Substanță	K_r
A	60
B	100
C	40

a) Să se indice (deseneze) părțile componente ale unei coloane cromatografice.

b) La trecerea prin coloană a solventului, (care constituie faza mobilă) să se indice care din cele trei substanțe va migra cu o viteză mai mare spre capătul coloanei.

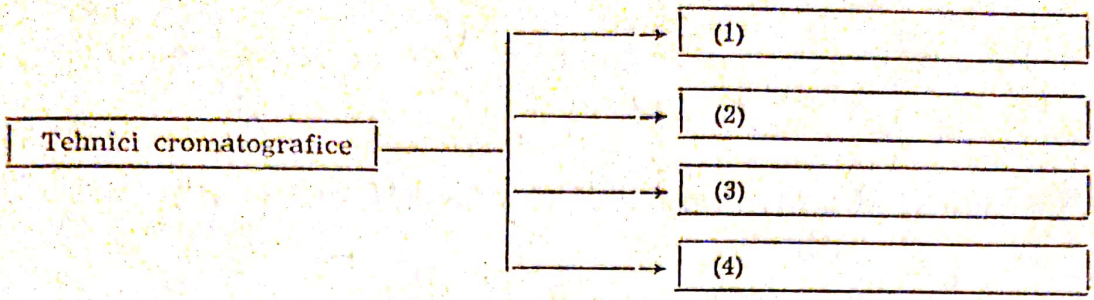
c) Dacă la introducerea în coloana cromatografică concentrația inițială a soluției în componentul cu viteza de migrare cea mai mare, este $C = 4{,}1 \cdot 10^{-2}$ g mol$\cdot 1^{-1}$, să se calculeze care este concentrația relativă a acestui component în faza mobilă după stabilirea echilibrului de repartiție.

12. *a)* Metodele cromatografice de separare se pot clasifica în funcție de natura fenomenelor fizico-chimice care apar între faza fixă și faza mobilă. În acest sens să se completeze schema :



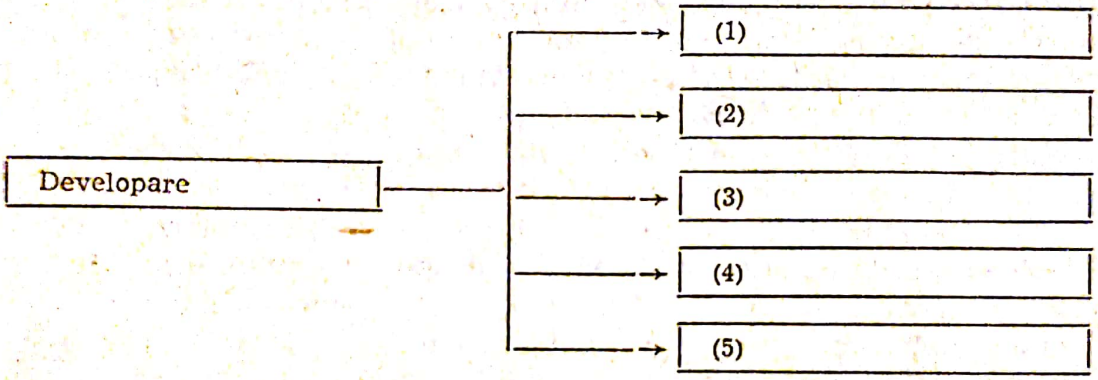
Scanned with OKEN Scanner

b) Tehnicile cromatografice de separare se pot clasifica în funcție de natura fazei fixe și a fazei mobile, cît și a caracteristicilor suportului. În acest sens să se completeze schema



c) La care din cele trei tipuri de cromatografie de la pct. a) sînt aplicabile tehnicile cromatografiei pe coloană în fază lichidă ?

13. Să se completeze schema de mai jos cu tehnicile de developare folosite în cromatografia pe hîrtie :



14. Să se indice o posibilitate de utilizare a unei coloane umplută cu un anionit, la separarea unor cationi.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 8

DETERMINAREA UNOR CONSTANTE FIZICE

1. GENERALITĂȚI

Substanțele chimice, în stare pură, sînt caracterizate printr-o serie de mărimi fizice care au valori constante în aceleași condiții date de temperatură și presiune. Aceste mărimi, ca de exemplu, temperatura de topire, temperatura de fierbere, viscozitatea, tensiunea superficială, densitatea etc., poartă denumirea de *constante fizice*.

Substanțele chimice se găsesc în natură în cele trei stări de agregare : gazoasă, lichidă și solidă.

Starea gazoasă definește acea stare de agregare a materiei în care o masă determinată de substanță poate să ocupe un volum, oricît de mare, din cauza mișcării dezordonate a moleculelor componente.

Între moleculele gazelor se exercită o forță de atracție foarte slabă (coeziune mică), care permite ca volumul ocupat de un gaz să fie foarte mare. Proprietatea unui gaz de a ocupa spațiul liber pe care îl are la dispoziție precum și tendința moleculelor acestuia de a difuza prin pereți poroși conferă gazului însușirea de *expansibilitate*.

Proprietatea inversă, a gazelor, de a-și micșora volumul sub acțiunea presiunii se numește *compresibilitate*.

Deci, gazele sînt caracterizate prin lipsa formei și lipsa unui volum propriu.

Pe măsură ce crește presiunea și scade temperatura, forțele de atracție între particulele gazului devin mai puternice.

Gazele se amestecă în orice proporție, fiind perfect miscibile. Ele nu formează suprafețe de separare, difuzează unele în altele alcătuind sisteme cu o singură fază.

Dacă un gaz este încălzit, agitația moleculelor (energia internă a moleculelor) va crește conducînd la creșterea temperaturii gazului. În acest fel se explică proprietatea gazelor de a *conduce căldura* (conductibilitatea termică).

Odată cu mărirea temperaturii gazului dintr-un spațiu închis, numărul de ciocniri pe pereții vasului în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață va crește, ceea ce duce la ridicarea presiunii. Astfel se explică interdependența care există între temperatură, presiune și volumul ocupat de un corp gazos.

Scanned with OKEN Scanner

Această interdependență este exprimată concis de *ecuația lui Clapeyron :*

$$pV = RT,$$

care se mai numește și *ecuația de stare a gazelor.*

Starea lichidă. Un corp în stare lichidă are un volum propriu, dar este lipsit de formă proprie. Lichidele ca și gazele iau forma vasului în care se află.

Păstrarea de către lichide a volumului propriu, la o temperatură dată dovedește faptul că atracția dintre moleculele constituente este mult mai mare ca în cazul gazelor.

Mișcarea moleculelor lichidelor este dezordonată, în zig-zag.

Gradul de dezordine al mișcării moleculelor este limitat, existînd o ordine locală pe distanța a cîtorva diametre moleculare.

Forțele de atracție intermoleculară care se exercită într-un lichid explică coeziunea lui. Coeziunea dintre moleculele unui lichid este intermediară coeziunii moleculelor unui gaz și coeziunii dintre moleculele unui solid.

Coeziunea intermediară dintre moleculele unui lichid explică fluiditatea acestuia.

Substanțele în stare lichidă se caracterizează prin densitate, punct de fierbere, tensiune superficială, viscozitate, punct de congelare.

Lichidele sînt *miscibile, parțial miscibile* și *nemiscibile.* Cele nemiscibile formează suprafețe de separare, adică formează faze, ceea ce corespunde sistemelor eterogene.

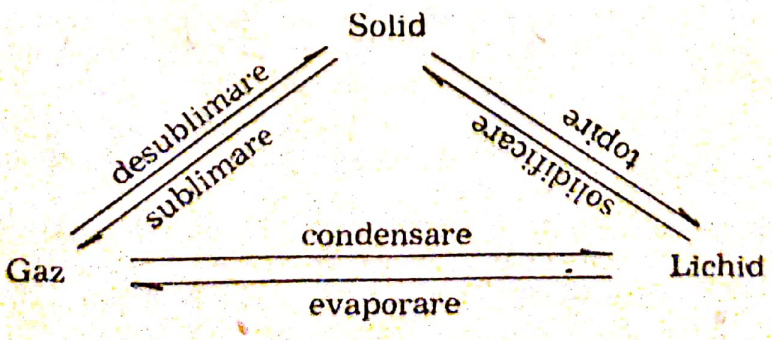
Starea solidă. O substanță este în stare solidă atunci cînd are formă proprie și volum bine definit. Între moleculele constituente ale unei substanțe solide se exercită forțe de atracție intermoleculară foarte puternice. Aceste forțe de atracție (coeziune) scad odată cu creșterea temperaturii, ajungînd pînă la coeziunea dintre moleculele unui lichid, moment în care substanța solidă trece în stare lichidă (se topește). Substanțele în stare solidă se caracterizează prin următoarele proprietăți fizice : densitate, culoare, duritate, coeficient de elasticitate, solubilitate, punct de topire etc.

Schimbarea stării de agregare

Din paragrafele precedente reiese că în condiții obișnuite (temperatură și presiune normală), o substanță chimică se află în una din stările de agregare, gazoasă, lichidă sau solidă.

În anumite condiții, substanțele își pot schimba starea de agregare. Temperaturile de trecere ale unei substanțe dintr-o stare de agregare într-alta sînt foarte importante, deoarece aceste constante fizice, sînt un criteriu pentru caracterizarea purității substanțelor respective.

Trecerea unei substanțe dintr-o stare în alta este reprezentată schematic astfel :



Trecerea unei substanţe din stare solidă în stare lichidă, prin consum de energie termică se numeşte *topire* sau *fuziune*.

Temperatura la care se produce topirea fără ca substanţa să se descompună se numeşte *punct de topire*.

Fenomenul invers, de trecere al unei substanţe lichide în stare solidă, se numeşte *solidificare*, *congelare* sau *îngheţare*.

Temperatura la care se transformă substanţa lichidă în substanţă solidă se numeşte punct de congelare.

Pentru o anumită presiune, *punctul de topire* şi *punctul de congelare* sînt egale. Presiunea influenţează foarte puţin fenomenul de topire şi de congelare.

Trecerea unui lichid în stare de vapori se numeşte *evaporare*. Fierberea este o evaporare care se produce în toată masa lichidului. Temperatura la care un lichid trece în faza de vapori se numeşte *punct de fierbere*.

Pentru o presiune dată, punctul de fierbere este o *constantă*. Procesul invers, de trecere al unei substanţe gazoase în stare lichidă, se numeşte *condensare*. La aceeaşi presiune, punctul de fierbere este identic cu punctul de condensare. Presiunea de vapori a lichidului, la punctul de fierbere, este egală cu presiunea care se exercită asupra lichidului (în condiţii normale, 760 mm Hg).

Anumite substanţe (iodul, naftalina etc.) au proprietatea de a trece direct din stare solidă în stare gazoasă. Acest fenomen se numeşte *sublimare*.

În continuare se vor prezenta metodele de determinare ale unor constante fizice, determinări care se efectuează în laborator.

2. DETERMINAREA DENSITĂŢII RELATIVE

Densitatea relativă reprezintă masa unităţii de volum a substanţei sau raportul dintre masa specifică a acesteia şi masa specifică a apei distilate la +4 °C ($\rho = 1\ g/cm^3$). Se notează în mod curent cu ρ.

Densitatea ρ şi greutatea specifică a unei substanţe, care se notează cu γ, se deosebesc, deşi numeric ele pot avea aceleaşi valori.

Prima mărime (densitatea) este scalară, iar cea de-a doua (greutatea specifică), vectorială. Unităţile de măsură sînt de asemenea diferite : pentru densitate, g/cm^3, iar pentru greutatea specifică, gf/cm^3.

Între greutatea specifică şi densitate există următoarea relaţie :

$$\gamma = \rho \cdot g \qquad (1)$$

unde g este acceleraţia gravitaţională.

Pentru a determina densitatea unei substanţe se efectuează raportul între masă şi volum ; masa se exprimă în grame, iar volumul în cm^3.

Dintre aceste două mărimi (masa şi volumul), masa nu este influenţată de temperatură şi presiune, în timp ce volumul este influenţat semnificativ de temperatură, în cazul lichidelor şi solidelor (prin dilatare) şi de presiune, în cazul gazelor.

În vederea determinării densităţii, principial se măsoară masa unităţii de volum, se măsoară masa unui volum determinat sau se măsoară atît masa cît şi volumul substanţei de analizat.

Scanned with OKEN Scanner

a. Determinarea densității gazelor

Densitatea gazelor se determină experimental sau prin calcul.

Dacă se consideră un gaz (de exemplu CO_2, N_2, NH_3 etc.) a cărui compoziție este bine definită și a cărui masă moleculară este cunoscută, se poate utiliza pentru calculul densității, *ecuația de stare* a gazelor, scrisă sub forma :

$$pV = \frac{m}{M} RT \qquad (2)$$

unde p, V, R și T au semnificațiile cunoscute, iar m/M definește numărul de moli din gazul considerat.

Pentru temperatura de 0 °C și $p = 1$ atm. se obține :

$$M = m/V \cdot RT/p \qquad (3)$$

$$\text{Cum } m/V = \rho \text{ și } p = 1 \text{ atm} ; \; M = RT./1. \qquad (4)$$

Dacă R se exprimă în $dm^3 \cdot atm$ și densitatea în g/dm^3

$$M = 22{,}414\ \rho,$$

de unde

$$\rho = \frac{M}{22{,}414} . \qquad (5)$$

Exemplu. Să se calculeze densitatea amoniacului la 0 °C și la 1 atm, știind că $M = 17{,}031$

$$\rho = \frac{17{,}031}{22{,}414}\ g/dm^3$$

b. Determinarea densității lichidelor

Pentru determinarea densității substanțelor lichide, metodele cele mai frecvent folosite sînt :

a) cu plutitori liberi ;

b) cu picnometrul ;

c) cu balanța hidrostatică.

Metoda de determinare a densității lichidelor cu plutitori liberi

Plutitorul liber (areometrul) este confecționat din sticlă în forma prezentată în figura 77.

La partea inferioară se introduc bile de plumb sau mercur datorită cărora își menține o poziție verticală, atunci cînd este introdus într-un lichid. Zona superioară a aerometrului este prevăzută cu o scară etalonată direct în g/cm^3.

Tehnica de lucru cu areometrele este relativ simplă. Lichidul căruia urmează să i se determine densitatea se pune într-un cilindru de sticlă (pentru a fi transparent), în care se introduce plutitorul ținîndu-l atent, pînă cînd începe să plutească liber fără să atingă pereții cilindrului. În momentul în care areometrul nu mai oscilează în plan vertical se citește

diviziunea tangentă la suprafaţa lichidului care indică direct densitatea lichidului analizat. Pentru o precizie mai bună a determinărilor se repetă experienţa de trei-patru ori. Unele areometre au montate şi termometre pentru a se putea face şi corecţia în funcţie de temperatură. Acestea se numesc *termoareometre*.

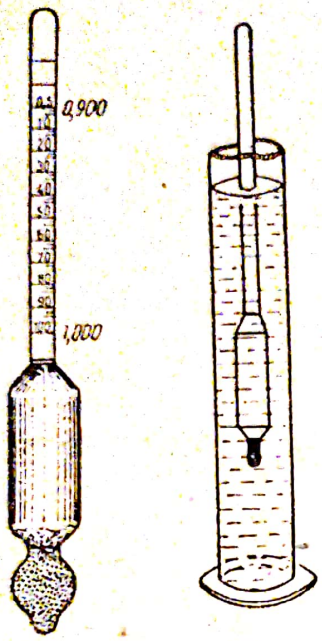


Fig. 77. Areometru.

Metoda de determinare a densităţii lichidelor cu picnometrul constă în determinarea masei unui volum exact de lichid, prin cîntărire.

Picnometrele sînt vase de sticlă cu capacităţi variabile cuprinse între 10 şi 100 cm^3 etalonate la 20 sau 25 °C. Ele se închid cu ajutorul unor dopuri rodate prevăzute cu cîte o capilară prin care iese lichidul care depăşeşte volumul pentru care au fost etalonate. Ultimele tipuri de picnometre sînt prevăzute şi cu termometru.

Tehnica de lucru. Se spală picnometrul cantitativ şi apoi se usucă într-un curent de aer cald sau în etuvă. După uscare se ţine picnometrul în exsicator 20—30 min şi apoi se cîntăreşte la balanţa analitică. Se notează masa picnometrului gol cu m_1, după aceea se umple cu lichidul de analizat exact pînă în momentul în care excesul iese prin capilara cu care este prevăzut dopul picnometrului. Surplusul de lichid este şters atent cu ajutorul unei hîrtii de filtru fără să rămînă scame din aceasta pe peretele picnometrului. Se cîntăreşte din nou picnometrul cu lichid şi se notează masa determinată cu m_2.

Densitatea lichidului analizat se calculează folosind relaţia :

$$\rho_{lichid} = \frac{m_2 - m_1}{V}, \qquad (6)$$

în care m_1 şi m_2 sînt masele picnometrului gol şi respectiv plin, iar V este volumul pentru care a fost etalonat, volum ce se află gravat pe sticla picnometrului.

Dacă se lucrează cu picnometrul la altă temperatură decît cea înscrisă pe el, pentru a efectua corecţia de volum se umple cu apă distilată, se cîntăreşte a treia oară la balanţa analitică, notînd masa (picnometrului cu apă distilată) cu m_3.

Raportul $m_3 - m_1/\rho$ apei permite calculul exact al volumului la temperatura de lucru.

ρ este densitatea apei la temperatura de lucru, care se citeşte pe termometrul montat în dopul picnometrului. Relaţia (6) devine :

$$\rho_{lichid} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \rho_{apă}$$

Valoarea densităţii apei, pentru temperatura la care se efectuează determinarea, se ia din tabele.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de determinare a densității lichidelor cu balanța hidrostatică

Principiul de funcționare al balanței hidrostatice este același ca al unei balanțe obișnuite, deosebirile dintre ele fiind de natură constructivă. De asemenea se deosebesc și prin scopurile în care sînt folosite : balanțele obișnuite sînt folosite pentru determinarea maselor ca atare, iar balanțele hidrostatice. pentru determinarea densității relative a lichidelor și solidelor.

Din punct de vedere constructiv, o balanță obișnuită are brațele egale, în timp ce balanța hidrostatică (fig. 78) are brațul din dreapta mai scurt decît brațul din stînga. Brațul stîng este prevăzut și cu un cîrlig de care se suspendă corpul care trebuie cîntărit.

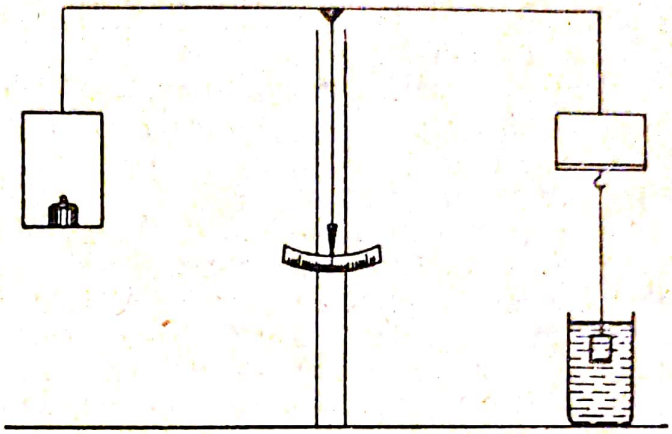


Fig. 78. Balanța hidrostatică.

Tehnica de lucru. În scopul determinării densității unui lichid se suspendă un corp solid * de cîrligul brațului drept cu ajutorul unui fir confecționat din fibre chimice și i se determină masa în aer care se notează cu m_1. După aceasta se scufundă corpul suspendat, într-un pahar cilindric în care a fost pusă apă distilată. Masa corpului scufundat se notează cu m_2. Din diferența $m_1 - m_2$ se află pierderea de masă a corpului suspendat determinată de forța arhimedică. Aceasta este numeric egală cu volumul corpului scufundat, exprimat în cm^3, considerînd că masele m_1 și m_2 sînt măsurate în grame.

Se blochează balanța, se scoate corpul scufundat din apă și se înlocuiește apa din pahar cu lichidul de analizat (petrol, alcool etilic, metanol etc.). După ce se șterge corpul suspendat cu hîrtie de filtru se introduce în lichidul de cercetat, se deschide balanța și se restabilește din nou echilibrul acesteia.

Noua masă (a aceluiași corp) se notează cu m_3.

Pentru cazul cînd determinările se efectuează la o temperatură apropiată de 4 °C, densitatea lichidului studiat se află cu ajutorul relației :

$$\rho_{lichid} = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2}.$$

Dacă temperatura de lucru este mult diferită de 4 °C este necesar să se țină seama de densitatea apei la temperatura respectivă. Astfel relația de mai sus devine :

$$\rho_{lichid} = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \cdot \rho_a$$

unde ρ_a este densitatea apei corespunzătoare temperaturii la care se efectuează determinarea.

---

* Corpul solid, trebuie astfel ales încît să nu interacționeze nici cu apa nici cu lichidul de analizat.

Scanned with OKEN Scanner

c. Determinarea densității relative a substanțelor solide

În vederea determinării densității substanțelor solide se folosesc în mod curent metoda cu picnometrul și metoda cu balanța hidrostatică.

Metoda cu picnometrul se aplică uzual pentru substanțele solide insolubile în apă. Dacă substanța căreia trebuie să i se determine densitatea este solubilă în apă, se folosește un alt lichid în care substanța analizată nu este solubilă.

Tehnica de lucru. Se umple mai întîi picnometrul cu apă distilată și se șterge cu o hîrtie de filtru excesul de apă care a ieșit prin capilara practicată în dopul picnometrului. Se cîntărește la balanța analitică picnometrul umplut cu apă distilată și se notează masa cu m_1. Se închide balanța și se adaugă pe platanul acesteia (alături de picnometrul plin cu apă distilată) o anumită cantitate din substanța de cercetat introdusă într-o fiolă de cîntărire a cărei tară este cunoscută. Cîntărind din nou și scăzînd tara fiolei de cîntărire se obține suma maselor picnometrului și substanței solide, care se notează cu m_2. Din diferența $m_2—m_1$ se află masa substanței luată în analiză. Se ia picnometrul și fiola cu substanță de pe platanul balanței și se introduce substanța solidă în picnometru cu multă atenție pentru a nu se produce pierderi. Apa dislocuită va ieși afară. Urmărind să nu rămînă bule de aer (în acest scop picnometrul se lovește ușor cu degetul) se așază dopul și se șterge apa prelinsă pe pereții exteriori ai picnometrului. După aceasta se cîntărește din nou la balanța analitică, obținîndu-se masa picnometrului cu apă și substanța solidă introdusă, fără apa dislocuită, care se notează cu m_3. Efectuîndu-se diferența $m_2—m_3$ se obține masa apei distilate dislocuite, respectiv volumul substanței solide.

Deci, rezultă că densitatea substanței solide se poate calcula cu ajutorul relației următoare :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \text{ g/cm}^3 \qquad (8)$$

Dacă determinarea se efectuează la altă temperatură decît cea la care a fost etalonat picnometrul și care este înscrisă pe peretele lui trebuie să se facă obligatoriu corecția de volum.

Presupunînd că se lucrează cu alt lichid decît apa distilată, este necesar să se cunoască densitatea exactă a acestui lichid pentru ca din raportul $m_2—m_3/\rho'$, în care ρ' este densitatea lichidului, să se afle volumul substanței solide introduse în picnometru.

Deci relația (8) devine :

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot \rho' \quad [\text{g/cm}^3] \qquad (9)$$

Metoda cu balanța hidrostatică. Balanța hidrostatică folosită pentru determinarea densității substanțelor solide este aceeași cu cea care se folosește în cazul lichidelor. Se determină masa corpului de cercetat suspendat în aer și se notează cu m_1. După aceea se scufundă corpul în apa distilată * și se determină masa m_2. Diferența $m_1—m_2$ corespunde masei de apă dislocuite și cum masa unității de volum este egală cu unitatea pentru apa distilată, această diferență exprimată în grame este numeric egală cu volumul corpului cîntărit exprimat în cm^3.

* Substanța solidă introdusă în apă trebuie să nu se dizolve și să nu reacționeze chimic.

Între moleculele din interiorul unui lichid se manifestă forțe de atracție echivalente în toate direcțiile, forțe care realizează coeziunea lichidelor. Nu același lucru se poate afirma despre moleculele lichidului din *stratul superficial*.

Moleculele stratului superficial sînt mai puțin atrase de moleculele înconjurătoare ca urmare a poziției lor speciale. Datorită acestui fapt între moleculele din stratul superficial se manifestă o tendință de apropiere mult mai pronunțată pentru a suplini lipsa atracției din interior. Această tendință (forță) a moleculelor stratului superficial se numește tensiune superficială și se notează cu σ.

Ea se mai numește și *constantă capilară* și este cea mai importantă caracteristică fizică a moleculelor stratului superficial.

Unitatea de măsură pentru stratul superficial este „dyne/cm". Dintre lichidele uzuale, apa are cea mai mare tensiune superficială. Dacă se adaugă apei săruri ale acizilor grași sau unele săpunuri — numite *substanțe tensioactive*, tensiunea superficială a apei scade semnificativ pînă la anulare completă. Pe acest fenomen de atenuare a tensiunii superficiale a apei de către substanțele tensioactive se bazează spălarea.

Pentru măsurarea tensiunii superficiale au fost instituite diverse metode.

Se vor prezenta două metode relativ simple și ușor de realizat în laborator.

În figura 79 este prezentat schematic un dispozitiv care permite determinarea tensiunii superficiale, care este de fapt o balanță modificată. Brațul drept are un platan pe care sînt așezate masele etalonate iar brațul stîng are un inel cu raza R confecționat din sîrmă de platină sau din sticlă.

Tehnica de lucru constă în măsurarea forței de rupere a stratului de umectare care aderă la inelul de platină (sticlă).

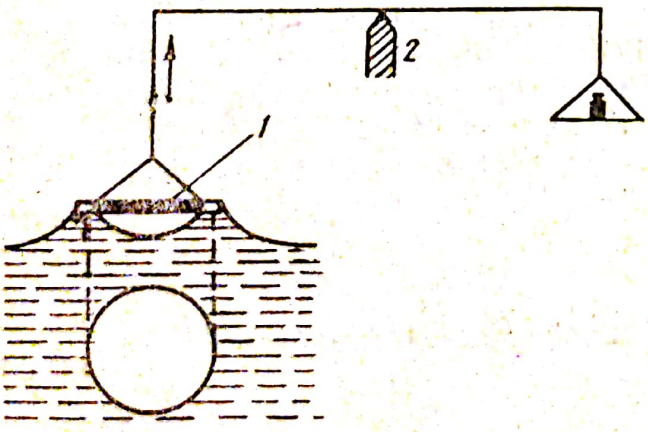


Fig. 79. Balanță pentru determinarea tensiunii superficiale.

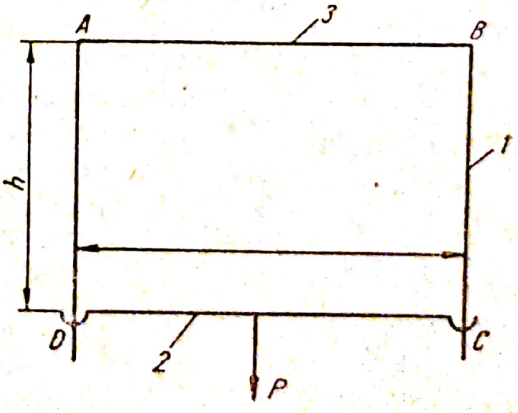


Fig. 80. Dispozitiv pentru determinarea tensiunii superficiale.

Un alt dispozitiv care se întîlnește în mod curent în laboratoare (fig. 80) constă dintr-un cadru de sîrmă *1* cu latura $AB=1$, și latura $AD=h$ variabilă (în funcție de tensiunea superficială a lichidului analizat), deoarece latura CD este mobilă și glisează pe AD și BC.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă latura CD este lipită de AB suprafața cadrului $ABCD=0$. Plasînd cu ajutorul unei pipete un lichid (apă, soluție de detergent, ulei) în cadrul $ABCD$ va lua naștere o peliculă căreia i se va mări suprafața cu ajutorul forței P.

Îndepărtarea laturii CD se efectuează cu atît mai greu cu cît lichidul are tensiunea superficială mai mare.

Produsul dintre forța de întindere care este exprimată în dyne și deplasarea h exprimată în cm este tocmai lucrul mecanic necesar învingerii tensiunii superficiale. Deci

$$\delta = \frac{L}{2l} \text{ dyne/cm, iar } L \text{ reprezintă lucrul mecanic.}$$

4. DETERMINAREA PUNCTULUI DE FIERBERE

Substanțele chimice lichide în stare pură sînt caracterizate printr-o temperatură de fierbere fixă. Existența impurităților conduce la modificarea punctului de fierbere.

În cazul în care substanța lichidă se găsește în cantitate suficientă, determinarea punctului de fierbere se poate face cu rezultate foarte bune în timpul operației de distilare, la presiune atmosferică sau la presiune redusă. În mod curent, punctul de fierbere măsurat în condiții normale de presiune (760 mm Hg) se notează fără să se mai specifice presiunea.

Dacă fierberea a fost efectuată la presiune redusă se menționează presiunea exprimată în mm coloană de mercur. De exemplu, dacă se notează 78 °C/16 mm, aceasta înseamnă că lichidul fierbe la 78 °C la o presiune de **16 mm coloană de mercur.**

Tehnica de lucru. Dacă substanța lichidă, de analizat, se află în cantitate suficientă, determinarea punctului de fierbere se poate face foarte precis în timpul operației de distilare (v. capitolul Separări). Pentru cazul în care cantitatea de lichid este mică se folosește un aparat ca cel reprezentat în figura 81. După încălzire lichidul va începe să fiarbă. Vaporii lichidului, care fierbe, vor întîlni rezervorul care, fiind rece, va provoca condensarea lor. Temperatura de fierbere se va citi pe scara termometrului în momentul în care se desprinde prima picătură de lichid de pe termometru.

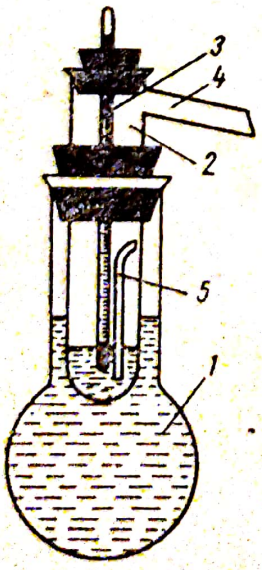


Fig. 81. Aparat pentru determinarea punctului de fierbere.

5. DETERMINAREA VISCOZITĂȚII

Dacă într-un lichid se deplasează un corp solid, lichidul se va opune la înaintarea solidului, deoarece între moleculele lichidului și suprafața corpului care înaintează iau naștere forțe de frecare mari. Forțele de frecare care iau naștere între moleculele lichidului și suprafața corpului solid sînt funcție de fluiditatea lichidului. Dacă lichidul este mai fluid, forțele sînt mai mici,

Scanned with OKEN Scanner

iar dacă este mai vîscos, forţele sînt mai mari. Acelaşi fenomen se produce în cazul curgerii lichidului printr-un orificiu, şi anume apar forţe de frecare internă a lichidelor. Pentru caracterizarea forţelor de frecare interne s-a introdus o mărime, numită coeficient de viscozitate sau viscozitatea notată cu

Viscozitatea reprezintă forţa de frecare care se exercită între două straturi paralele în deplasarea relativă şi pe unitatea de suprafaţă, cînd gradientul de viteză este egal cu unitatea. Dacă se consideră două planuri paralele aşezate la 1 cm distanţă şi pe fiecare sînt dispuse două suprafeţe egale de cîte 1 cm^2 şi dacă forţa necesară deplasării unei suprafeţe faţă de cealaltă cu viteza de 1 cm/sec este de o dynă se obţine unitatea de măsură a *viscozităţii dinamice* exprimată în CGS, în *poise notată* cu *P*. În practică se foloseşte submultiplul poise-ului, cP-ul.

Viscozitatea dinamică se notează cu η. Ea este o consecinţă a mărimii forţelor tangenţiale.

Viscozitatea cinematică reprezintă raportul dintre viscozitatea dinamică şi densitatea lichidului la temperatura şi presiunea de lucru. Se notează cu ν. Conform definiţiei de mai sus :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

unde :

ν este viscozitate cinematică ;
η — viscozitate dinamică ;
ρ — densitatea lichidului.

Unitatea de măsură pentru viscozitatea cinematică este *Stokes-ul* (St) şi submultiplul lui *cST*.

Pentru lichide se foloseşte ca fluid de referinţă apa distilată la 20 °C iar pentru gaze se foloseşte aerul la 0 °C şi 760 mm Hg.

Viscozitatea dinamică şi cinematică se determină cu *viscozimetrul Höppler* care este prezentat în figura 82.

Tehnica de lucru cu viscozimetrul Höppler :

Produsul de analizat aproximativ 50 cm^3, se introduce în tubul calibrat *1* şi perfect curăţat înainte de a se începe determinarea. După ce lichidul a fost pus, se introduce şi o bilă de oţel sau de sticlă din trusa cu care este dotat aparatul.

Ultimele tipuri de viscozimetre ca de fapt şi cel din figură, sînt prevăzute cu circuit de termostatare. În cazul în care determinarea se efectuează la o altă temperatură decît cea obişnuită, este necesar ca prin mantaua

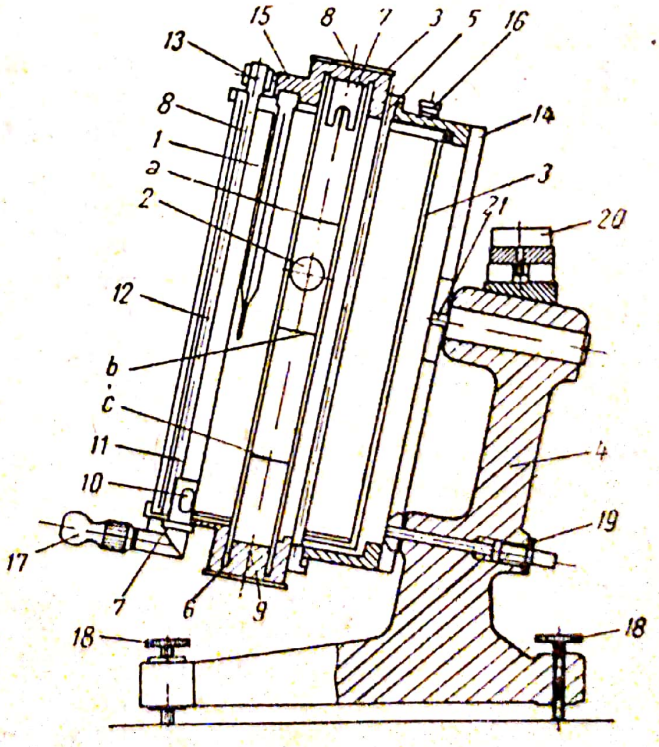


Fig. 82. Viscozimetrul Hoppler.

de termostatare (în care s-a montat și termometrul *15*) să circule lichidul adus, prin tuburile *17*, de la un termostat. Cînd termometrul *15* indică temperatura de lucru, se începe determinarea prin rotirea părții mobile a aparatului în jurul șurubului *21*, cronometrînd exact timpul consumat pentru ca bila de oțel să se deplaseze între cele două repere.

Reținînd timpul deplasării bilei și introducîndu-l în relația

$$\eta = t\,(\rho_b - \rho_l)\,K$$

se calculează viscozitatea dinamică.

În relația de mai sus, semnificațiile literelor conținute sînt următoarele :

η este viscozitate dinamică exprimată, în cP ;
t — timpul de cădere a bilei, în s ;
ρ_b — densitatea relativă a bilei ;
ρ_l — densitatea relativă a lichidului ;
K — constanta bilei.

Pentru o precizie bună a determinării viscozității dinamice aceasta se va face de cel puțin trei ori astfel încît eroarea relativă să nu depășească 1% față de media tuturor determinărilor.

Viscozitatea cinematică se poate determina direct cu ajutorul *viscozimetrului Ostwald* sau *Ubbelohde* (fig. 83).

Viscozimetrul Ostwald este alcătuit din două vase comunicante confecționate din sticlă în formă de *U*. Un vas are montată o capilară calibrată *C*, prin care curge o cantitate determinată din lichidul studiat, iar celălalt vas *1* are diametrul mai mare și este folosit drept rezervor.

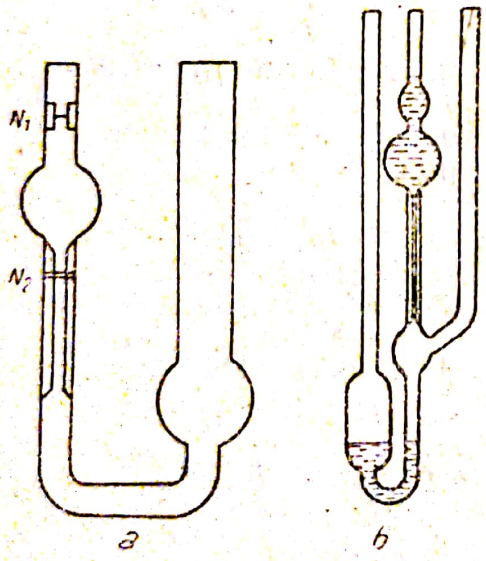


Fig. 83. Viscozimetrul :
a — Ostwald; *b* — Ubbelolade.

Tehnica de lucru : Se ia o probă din lichidul de analizat de aproximativ 20 cm^3 și se introduce în ramura *1* a viscozimetrului.

Pentru determinări de mare precizie se lucrează termostatat (se plasează viscozimetrul într-o baie termostatată care poate fi și un pahar Berzelius de 2—3 dm^3).

După ce temperatura mediului a fost realizată cu ajutorul unei trompe sau pompe de vid, se aspiră lichidul în ramura *2* a viscozimetrului, pînă ce nivelul lichidului ajunge la gradația superioară N_1. Se poate folosi pentru aspirat chiar și o pară de cauciuc. Se lasă lichidul să curgă liber prin capilara *C*, cronometrîndu-se timpul ca lichidul să coboare de la gradația N_1 la N_2. Cu ajutorul relației :

$$\nu = K\,t,$$

în care :

ν este viscozitatea cinematică exprimată în cSt ;
t — timpul de scurgere a lichidului prin capilară în secunde ;
K — constanta capilarei

se calculează viscozitatea cinematică.

Viscozitatea este o constantă fizică deosebit de importantă a lichidelor în general și a carburanților și lubrefianților în special.

Scanned with OKEN Scanner

6. DETERMINAREA PUNCTULUI DE TOPIRE

Substanţele chimice solide în stare pură pot fi caracterizate cu ajutorul punctului de topire. Pentru determinarea punctului de topire se folosesc băi de încălzire cu lichide greu volatile (acid sulfuric concentrat, glicerină, ulei de silicon etc.) uşor de realizat din sticlă de laborator.

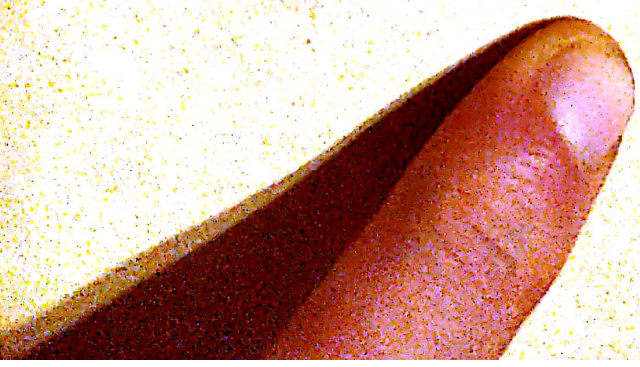
Tehnica de lucru. Substanţa fin mojarată (0,2—0,5 mm) se introduce într-un tub capilar din sticlă care se „lipeşte" de termometru cu ajutorul unei picături din lichidul băii de încălzire, fără ca această picătură să vină în contact cu lichidul din baie.

Pentru a se omogeniza temperatura băii lichide, aparatul pentru determinarea punctului de topire poate fi prevăzut şi cu un agitator mecanic sau se poate proceda la o agitare manuală, care trebuie făcută cu multă atenţie.

Încălzirea se face lent, mai ales în domeniul din apropierea punctului de topire, dacă acesta se cunoaşte cu aproximaţie. În cazul în care nu se cunoaşte nimic despre punctul de topire, încălzirea substanţei se efectuează cu o viteză de 2—3 °C/min.

Determinarea punctului de topire se efectuează de cel puţin trei ori pentru aceeaşi substanţă.

În ultimul timp determinarea punctului de topire se efectuează utilizînd aparate cu plite electrice, ca de exemplu aparatul Boëtius.



Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 9

METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Dezvoltarea cercetării ştiinţifice şi dezvoltarea tehnologiei din ultimii ani a impus utilizarea unor substanţe chimice de înaltă puritate. De exemplu, în domeniul semiconductorilor, al tehnologiei nucleare, sau în domeniul preparatelor enzimatice sînt necesare substanţe pure elaborate prin tehnici de lucru adecvate.

Pe de altă parte, verificarea calităţii produselor obţinute în tehnologiile menţionate nu mai poate fi efectuată cu ajutorul metodelor numite „clasice" (gravimetrice şi volumetrice), deoarece acestea au limite de sensibilitate mai mici decît cele cerute.

Aceste necesităţi practice au stimulat cercetarea ştiinţifică în elaborarea unor metode de analiză mai sensibile şi mai precise, şi anume metodele fizico-chimice.

Metodele fizico-chimice măsoară o proprietate fizică a sistemului chimic analizat, care este funcţie de masa sau concentraţia substanţei luată în analiză.

Metodele fizico-chimice prezintă o serie de avantaje faţă de metodele clasice de analiză, şi anume :

— durata de efectuare a unei analize este foarte mică ; de exemplu analiza unui aliaj special se poate efectua în mai puţin de un minut ;

— rezultatele unei analize se pot înregistra pentru eventuale analize şi studii comparative ;

— majoritatea metodelor fizico-chimice de analiză sînt susceptibile de automatizare ;

— necesită personal foarte puţin, dar cu înaltă calificare.

A. METODE ELECTROCHIMICE

Metodele electrochimice de analiză se bazează pe proprietăţile electrochimice ale unui sistem din care face parte substanţa (ion sau moleculă) de analizat, cu scopul de a culege informaţiile necesare caracterizării şi dozării cantitative a acesteia.

Pentru metodele electrochimice de analiză este caracteristic faptul că semnalul de comandă, semnalul de ieşire sau ambele semnale, sînt de

Scanned with OKEN Scanner

natură electrică. De cele mai multe ori, aceste semnale sînt curenți electrici sau tensiuni electrice. În metodele de titrare, semnalul de comandă este cantitatea de soluție a titrantului adăugat.

Semnalelor de comandă și de ieșire le sînt asociate reacții chimice care se desfășoară pe suprafața electrozilor. Aceste reacții chimice care au loc sub influența semnalului electric însăși (curent sau tensiune), se numesc *reacții electrochimice*. Reacțiilor electrochimice le sînt asociate și fenomene de transport a materiei în soluție, fapt pentru care se preferă adesea denumirea mai largă de „procese de electrod".

La baza proceselor de electrod stau *reacțiile cu transfer de electroni* sau *reacțiile de oxido-reducere*.

1. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI, ELECTROLIZA

a. Reacții cu transfer de electroni

Se consideră reacția generală :

$$\text{Donor} \rightleftarrows \text{Acceptor} + z\pi \qquad (1)$$

în care particula π poate fi un electron, proton, ion sau moleculă.

În funcție de felul particulei π se deosebesc următoarele reacții :

— *redox sau de oxido-reducere*, în care particula π este un electron ;

— *acido-bazice*, în care particula π este un proton ;

— *de complexare*, cu cazul particular de precipitare, în care particula π este un ion oarecare (în majoritatea cazurilor, anion) sau o moleculă dipolară (H_2O, NH_3, $C_6H_5—NH_2$) etc.

Toate aceste tipuri de reacții, care sînt echilibre de transfer al unei particule caracteristice π, sînt utilizate în metodele chimice și fizico-chimice de analiză.

La baza *metodelor electrochimice de analiză* stau *reacțiile de oxido-reducere*, cărora li se asociază adesea și celelalte tipuri de reacții : acido-bazice, de complexare și de precipitare.

1) *Procese de oxido-reducere*

În cazul în care particula π este un electron, reacția (1) devine :

$$\text{Donor} \rightleftarrows \text{Acceptor} + ze^- \qquad (2)$$

În acest caz există un echilibru cu transfer de electroni. Donorul de electroni se numește *reducător*, iar acceptorul de electroni — *oxidant*. Deci, se poate scrie :

$$\text{Reducător} \rightleftarrows \text{Oxidant} + ze^- \qquad (3)$$

Acest echilibru reprezintă o reacție de oxido-reducere și definește *cuplul oxidant-reducător* sau *cuplul redox*. Unui oxidant (acceptor) îi corespunde totdeauna un *reducător conjugat* (donor) și invers.

Astfel, în cuplul :

$$Ce^{3+} \rightleftarrows Ce^{4+} + e^-,$$

ionul Ce^{4+} este oxidantul, iar ionul Ce^{3+} reducătorul său conjugat.

Scanned with OKEN Scanner

În cuplul :

$$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^-,$$

argintul metalic este reducătorul conjugat al ionului Ag^+ care are rol de oxidant.

Cuplurile redox pot fi scrise mai simplu sub forma :

$$Red/Ox \quad sau \quad Ox/Red,$$

ca de exemplu : Ce^{3+}/Ce^{4+} ; Ag/Ag^+ etc.

Un acelaşi element poate fi atît reducător cît şi oxidant, deci un *amfoter redox*. Carbonul aldehidic, de exemplu, este deopotrivă oxidant, avînd ca reducător conjugat carbonul alcoolic şi reducător, avînd ca oxidant conjugat carbonul unui acid carboxilic.

Electronii nu pot exista liberi în soluţie apoasă decît în concentraţii nesemnificative. Ca atare, echilibrul de tip :

$$Red \rightleftarrows Ox + ze^-$$

nu poate avea loc şi deci nu are o semnificaţie fizică reală. Pentru ca un reducător să poată ceda electroni, trebuie să existe un oxidant care să accepte electronii. Din această cauză, o semnificaţie fizică reală o au numai reacţiile următoare :

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftarrows Ox_1 + Red_2 \qquad (4)$$

De exemplu :

$$I^- + Fe^{3+} \rightleftarrows 1/2I_2 + Fe^{2+}$$

Reacţiile :

$$Red_1 \rightleftarrows Ox_1 + e^-$$

$$Ox_2 + e^- \rightleftarrows Red_2$$

sau :

$$I^- \rightleftarrows 1/2I_2 + e^-$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

nu pot avea loc independent.

Potenţialul redox. Se consideră un cuplu redox Red/Ox şi echilibrul corespunzător :

$$Red \rightleftarrows Ox + e^-, \qquad (5)$$

cu următoarea constantă absolută de echilibru :

$$K' = \frac{[Ox][e^-]}{[Red]} \qquad (6)$$

Logaritmîndu-se cu semn schimbat (în bază e), se obţine relaţia :

$$\boxed{p[e^-] = pK' + \ln \frac{[Ox]}{[Red]}} \qquad (7)$$

denumită *relaţia lui Henderson.*

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea $[e^-]$ reprezintă cantitatea de electroni care intervine în reacția (5) în condiții de echilibru, mărime ce nu poate fi evaluată din motivele arătate. Totuși, s-a observat, că această mărime este proporțională cu potențialul electric E pe care îl capătă un electrod inatacabil care este introdus în soluția în care s-a stabilit echilibrul (5). În termodinamica chimică s-a calculat și s-a măsurat experimental că factorul de proporționalitate între mărimea $p[e^-]$ și potențialul unui electrod inatacabil, introdus în soluția considerată este egal cu $\frac{RT}{zF}$ (în care R este constanta gazelor, T — temperatura, în °K, F — numărul lui Faraday, iar z numărul de electroni care revin la o particulă de oxidant sau reducător în procesul redox).

Deci, relația lui Henderson poate fi scrisă sub următoarea formă :

$$E = \frac{RT}{zF} pK' + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

sau

$$\boxed{E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},} \qquad (8)$$

în care $E^\circ = \frac{RT}{zF} pK'$.

Mărimea E este denumită *potențial redox* al cuplului Red/Ox, iar E° care este o constantă caracteristică acestui cuplu — *potențial redox standard*. Relația (8) este cunoscută sub denumirea de **relația lui Nernst.**

Din această relație rezultă că potențialul redox al unui cuplu este suma a doi termeni :

— potențialul redox standard (E°), care depinde de natura cuplului redox considerat și este deci o caracteristică calitativă a acestuia ;

— termenul $\frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$, care depinde de concentrațiile oxidantului și a reducătorului în soluție și constituie deci o caracteristică cantitativă a cuplului redox.

Deoarece atît E cît și E° se pot măsura experimental, aceste mărimi sînt folosite pentru a caracteriza un cuplu redox și reacțiile dintre cupluri.

Pentru o reacție de oxido-reducere oarecare :

$$a\,\text{Red} \rightleftarrows b\,\text{Ox} + ze^-,$$

ecuația lui Nernst (pentru 25 °C și trecînd la logaritmi zecimali) se prezintă sub următoarea formă :

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{[Ox]^b}{[Red]^a}. \qquad (9)$$

Potențiale redox standard E° se pot determina experimental, măsurîndu-se potențialul redox pentru o soluție în care concentrațiile de oxidant și reducător sînt egale și deci termenul logaritmic este egal cu zero. Potențialele redox se măsoară în comparație cu potențialul electrodului standard de hidrogen, pentru care, prin convenție se consideră potențialul egal cu zero.

În tabela 4 sînt date potențialele standard pentru cîteva cupluri Red/Ox.

Scanned with OKEN Scanner

Cu cît un cuplu are un potențial redox standard mai mare (în sensul pozitiv), cu atît oxidantul acestui cuplu este mai *puternic* iar reducătorul său conjugat este mai *slab*.

TABELA 4

Potențialele redox standard pentru cîteva cupluri Red/Ox, la 25 °C

Cuplul	$E°$ [V] la 25 °C	Cuplul	$E°$ [V] la 25 °C
K^+/K	—2,92	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,78
Cr^{3+}/Cr^{2+}	—0,41	Ag^+/Ag	0,80
	—0,23	$Hg^{2+}Hg_2^{2+}$	0,91
V^{3+}/V^{2+}	0,00 (la	Br_2/Br^-	1,09
H^+/H_2	$P_{H_2}=1$ atm)	O_2/O^{2-}	1,23
Cu^{2+}/Cu^+	+0,16	Cl_2/Cl^-	1,41
$Fe(CN)_6^{3+}/$	+0,36	$Ce^{4+}+Ce^{3+}$	1,68
$Fe(CN)_8^{4+}$		Pb^4/Pb^{2+}	1,75
MnO^-/MO_4^{2-}	+0,54	Ag^{2+}/Ag	1,98
I_2/I^-	+0,62	F_2/F^-	2,8

Un oxidant oarecare poate să reacționeze cu toți reducătorii care sînt situați în tabela 3 deasupra lui, oxidîndu-i. Acțiunea unui oxidant asupra unui reducător al altui cuplu este cu atît mai energică cu cît diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri este mai mare. Astfel ionul Ce^{4+} ($E°_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}=1{,}68$ V) acționează energic asupra ionului Cu^+ ($E°_{Cu^{2+}/Cu^{1+}}=0{,}16$ V) transformînd total ionul Cu^+ în Cu^{2+} :

$$Ce^{4+}+Cu^+\rightarrow Ce^{3+}+Cu^{2+}$$

Același oxidant acționează mai puțin energic asupra anionului Cl^- ($E°_{Cl_2/Cl^-}=1{,}41$ V).

Un reducător oarecare poate reacționa în principiu cu toți oxidanții altor cupluri situate sub el în tabela 5, reducîndu-i. Și în acest caz, un reducător acționează cu atît mai energic asupra oxidanților din alte cupluri cu cît diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri considerate este mai mare.

2) *Procese electrochimice*

Procesele de oxidare sau de reducere reprezintă reacții cu transfer de electroni, de tipul $Ox+ze^-\rightleftarrows Red$. Oxidantul fixează electroni, iar reducătorul cedează electroni.

Transferul sau schimbul de electroni se poate realiza practic pe două căi:

— **Pe cale chimică** adăugînd la soluția unui oxidant Ox_1, soluția unui reducător Red_2, convenabil ales, în funcție de potențialele standard și de concentrații. Procesul de oxidoreducere care are loc, poate fi scris astfel :

$$\begin{array}{l} Ox_1+ze^-\rightleftarrows Red_1 \\ Red_2-ze^-\rightleftarrows Ox_2 \\ \hline Ox_1+Red_2\rightleftarrows Red_1+Ox_2 \end{array}$$

Această cale reprezintă o *reacție chimică* de oxidoreducere.

— **Pe cale electrochimică** introducînd într-o soluție de oxidant sau de reducător un electrod metalic. Are loc un schimb de electroni între electrod și soluție. Electronii sînt cedați de electrod soluției cînd aceasta conține un oxidant, iar în cazul unei soluții de reducător, electrodul preia electronii de la reducătorul din soluție. Această cale reprezintă o *reacție electrochimică*. O reacție electrochimică este deci o reacție cu schimb de electroni pe un electrod. Ea poate fi o reacție de oxidare sau de reducere.

Deoarece, o reacție electrochimică implică o variație a concentrației de oxidant sau de reducător la suprafața electrodului, fenomenele de transport de materie între suprafața electrodului și interiorul soluției vor trebui luate în considerație alături de reacția electrochimică.

Totalitatea fenomenelor care au loc (reacții electrochimice și fenomene de transport) pe suprafața electrodului se numesc procese electrochimice, sau procese de electrod.

Un rol important în desfășurarea proceselor electrochimice îl au viteza reacției electrochimice și viteza deplasării ionilor și a moleculelor în soluție.

b. Electroliza

Se consideră doi electrozi inatacabili (de exemplu din platină) introduși într-o soluție care conține un cuplu redox. Cei doi electrozi se leagă la un generator de curent continuu, astfel încît curentul electric să străbată circuitul în sensul săgeții din figura 84, iar electronii să circule în conductorii metalici în sens invers. O cantitate de electroni va părăsi electrodul *1* și va ajunge la electrodul *2*. Deoarece electronii nu pot exista liberi în soluție, electronii care părăsesc electrodul *1* trebuie să provină dintr-o reacție de oxidare,

$$\text{Red} - ze^- \rightarrow \text{Ox}$$

iar electronii care ajung pe electrodul *2* trebuie să fie preluați de o reacție de reducere :

$$\text{Ox} + ze^- \rightarrow \text{Red}.$$

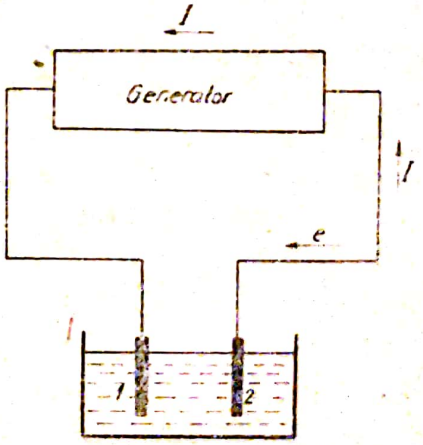


Fig. 84. Schema unei instalații de electroliză.

În concluzie, trecerea electronilor din electrodul *2* în soluție și din soluție în electrodul *1* are loc întotdeauna prin intermediul unor reacții electrochimice de reducere și respectiv de oxidare. Acest fenomen se numește *electroliză*. În interiorul soluției, trecerea curentului se efectuează prin deplasarea ionilor, fenomenul numindu-se *migrarea ionilor*.

Electrodul pe suprafața căruia are loc oxidarea (electrodul *1*) se numește *anod*, iar electrodul pe suprafața căruia are loc reducerea (electrodul *2*) se numește *catod*.

Se consideră cazul particular în care cei doi electrozi sînt executați din plăci de cupru metalic, iar în soluție se găsește dizolvată o sare

Scanned with OKEN Scanner

de cupru (de exemplu $CuSO_4$). Deoarece la anod are loc reacția de oxidare :

$$Cu - 2e^- \rightleftarrows Cu^{2+},$$

anodul din cupru metalic se va dizolva. Deoarece la catod are loc reacția de reducere :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu,$$

pe catodul de cupru metalic se vor depune cantități noi de cupru. Prin această experiență, se realizează electroliza soluției de $CuSO_4$ care are drept urmare trecerea curentului, dizolvarea anodului și creșterea în greutate a catodului.

Procesul de electroliză are la bază *legile lui* Faraday :

I. Cantitățile de substanță depuse sau dizolvate la electrozi, la trecerea curentului electric prin soluția de electrolit, sînt proporționale cu cantitatea de electricitate care a trecut. Cantitatea de electricitate este egală cu produsul dintre intensitatea curentului și timpul cît acest curent circulă prin electrolit.

II. Cantitățile de substanță depuse sau dizolvate la electrozi de aceeași cantitate de electricitate, sînt proporționale cu echivalenții chimici ai substanțelor respective.

Notînd cu I intensitatea curentului, în amperi, cu t timpul, în secunde, iar cu $M = \frac{A}{z}$ echivalentul chimic al substanței (A fiind masa atomică, iar z valența ionului), cantitatea G de substanță depusă sau dizolvată va fi :

$$G = I \cdot t \frac{M}{zF}, \qquad (10)$$

în care F, *constanta lui Faraday, reprezintă cantitatea de electricitate care depune sau dizolvă electrochimic un echivalent gram din orice element* ($F = 96\,494$ *coulombi*).

Tabela 5

Echivalenții electrochimici pentru cîțiva ioni care intervin mai frecvent în metodele electrochimice de analiză

Procesul de electroliză	m/F mg/coulomb	Procesul de electroliză	m/F mg/coulomb
$Ag^+ \rightarrow Ag$	1,118	$Hg^{2+} \rightarrow Hg$	1,040
$Cd^{2+} \rightarrow Cd$	0,582	$Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg$	2,080
$Cu^{2+} \rightarrow Cu$	0,329	$Mn^{2+} \rightarrow Mn$	0,2853
$Cu^+ \rightarrow Cu$	0,658	$Ni^{2+} \rightarrow Ni$	0,305
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	0,1455	$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	1,074
$H^+ \rightarrow 1/2H_2$	0,0104	$Sn^{2+} \rightarrow Sn$	0,616
$Na^+ \rightarrow Na$	0,239	$HO^- \rightarrow 1/2\ O_2$	0,083
$K^+ \rightarrow K$	0,406	$Cl^- \rightarrow 1/2Cl_2$	0,368

Raportul M/F este o constantă pentru fiecare substanță și se numește *echivalent electrochimic*. Echivalenții electrochimici se exprimă în mili-

Scanned with OKEN Scanner

grame/coulomb. În tabela 5 sînt dați echivalenții electrochimici pentru cîțiva ioni care intervin mai frecvent în metodele electrochimice de analiză.

1) *Reacții electrochimice cu viteze infinit mari*

În acest caz, reacțiile electrochimice de oxidare sau de reducere pe electrod și transportul de materie în soluție, au loc cu *viteze infinit de mari.*

Dacă se introduce un electrod inatacabil într-o soluție care conține un sistem redox :

$$Ox + ze^- \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Red,$$

are loc un schimb de electroni între electrod și speciile chimice din soluție (oxidant sau reducător), stabilindu-se astfel un echilibru care corespunde la viteze egale de desfășurare a reacției, atît în sensul (*1*) cît și în sensul (2). Acest echilibru se stabilește instantaneu, compoziția soluției rămînînd neschimbată. În aceste condiții, electrodul va avea un potențial de echilibru E_e dat de relația lui Nernst.

Presupunînd că electrodul inatacabil a fost introdus într-o soluție care conține ionii de Fe^{3+} și de Fe^{2+}, potențialul acestui electrod va fi dat de următoarea relație :

$$E_e = 0{,}780 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (11)$$

Dacă se aplică electrodului un potențial $E' > E_e$, echilibrul inițial este deranjat și se produce un schimb de electroni între speciile chimice din soluție și electrod. Deoarece potențialul impus E' este mai mare decît potențialul de echilibru inițial E_e, rezultă că schimbul de electroni va fi o reacție de oxidare a ionilor Fe^{2+} la Fe^{3+}. Această oxidare va avea loc pe anod pînă cînd raportul $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ ajunge la valoarea corespunzătoare lui E' impus și care satisface relația *11*. Se ajunge în acest fel la o nouă stare de echilibru corespunzătoare valorii potențialului E'.

Dacă se aplică aceluiași electrod un potențial $E' < E_e$, fenomenele care au loc sînt inverse în raport cu cazul precedent. În aceste condiții are loc o reducere a ionilor Fe^{3+} la Fe^{2+}, electrodul avînd rol de catod.

Pentru aprofundarea fenomenelor, se presupune că în celula electrochimică sînt introduși doi electrozi, fiecare în soluții diferite, separate printr-un perete poros. Cei doi electrozi au potențialele de echilibru E_1, E_2 în raport cu soluțiile respective.

Dacă asupra electrozilor *1* și *2* se aplică un potențial E_1' și respectiv E_2' au loc următoarele reacții :

— oxidare pe primul electrod, cînd potențialul $E_1' > E_1$;

— reducere pe cel de-al doilea electrod, cînd potențialul $E_2' < E_2$.

Pentru ca cele două fenomene să se producă simultan este necesar să se aplice celor doi electrozi ai celulei o tensiune $E' > E_1 - E_2$).

Dacă se intenționează ca reducerea să aibă loc pe electrodul *1* și oxidarea pe electrodul 2, trebuie să se aplice celulei o tensiune $E' < (E_1 - E_2)$.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, printr-o celulă trece curentul electric și se produce procesul de electroliză, cînd tensiunea aplicată este mai mare sau mai mică decît diferența potențialelor de electrod (E_1—E_2).

Procese de electroliză pot avea loc și în cazul în care cei doi electrozi sînt scurtcircuitați, adică tensiunea aplicată este egală cu zero. Celula electrochimică funcționează în acest caz ca o pilă, debitînd curent electric în circuitul conductorilor metalici, pînă cînd potențialele celor doi electrozi devin egale. Ca urmare, funcționarea pilelor electrice poate fi considerată, deci, un caz particular de electroliză.

În concluzie, orice substanță capabilă de a se oxida poate reacționa, în principiu, la anod și orice substanță capabilă de a se reduce poate reacționa, în principiu, la catod. Dacă în soluție există mai multe substanțe oxidabile, substanța al cărei potențial redox este cel mai scăzut se oxidează prima la anod. De asemenea, dacă în soluție există mai multe substanțe reductibile, substanța al cărei potențial redox este mai ridicat se reduce prima la catod.

Pentru foarte multe procese redox, viteza este însă finită sau chiar infinit mică. Din această cauză, *condițiile deduse pentru asigurarea acestor procese de oxidare și de reducere sînt necesare, dar nu și suficiente.*

2) *Reacții electrochimice cu viteză finită*

Se consideră *viteza reacțiilor electrochimice ca fiind finită și diferită de la caz la caz,* și *viteza transportului de materie între suprafața electrodului și soluție, infinit mare.*

Aplicînd o diferență de potențial între anodul și catodul unei celule electrochimice, celula va fi străbătută de un curent electric.

Intensitatea curentului de electroliză I este proporțională cu numărul de electroni schimbați în unitatea de timp în reacțiile electrochimice care se produc pe electrod și deci, intensitatea I este o măsură a vitezei cu care au loc aceste reacții.

Pentru a se studia dependența intensității curentului de electroliză de potențialul aplicat unui electrod cu scopul de a deduce viteza reacției electrochimice care se produce pe acest electrod, se folosește o celulă electrochimică cu trei electrozi. În această celulă este introdus un al treilea electrod, numit *electrod de referință R,* care se află în afara circuitului de electroliză. Electrodul de referință are un potențial cunoscut constant și servește la determinarea potențialului fiecăruia din cei doi electrozi ai circuitului de electroliză : catodul sau anodul.

Cu ajutorul unui generator de curent continuu (de exemplu o baterie de acumulatori) se aplică o diferență de potențial între electrozii de lucru (anod și catod), cînd se produce fenomenul de electroliză. Un curent de intensitate *I* străbate celula. Potențialul anodului sau al catodului, se determină prin măsurarea tensiunii dintre acest electrod și electrodul de referință :

$$E_l = E - E_r \qquad (12)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care :

E_l este potențialul electrodului de lucru ;
E — tensiunea măsurată ;
E_r — potențialul electrodului de referință, constant și cunoscut.

Măsurarea tensiunii dintre electrodul de lucru și electrodul de referință se face cu ajutorul unei punți potențiometrice sau cu un potențiometru electronic. Deoarece această măsurare se efectuează la curent nul, circuitul potențiometric de măsurare nu afectează circuitul de electroliză și deci nici potențialul electrodului de lucru. Intensitatea I a curentului de electroliză (circuitul catod-anod) se măsoară cu ajutorul unui microampermetru sau unui galvanometru (I) etalonat în prealabil.

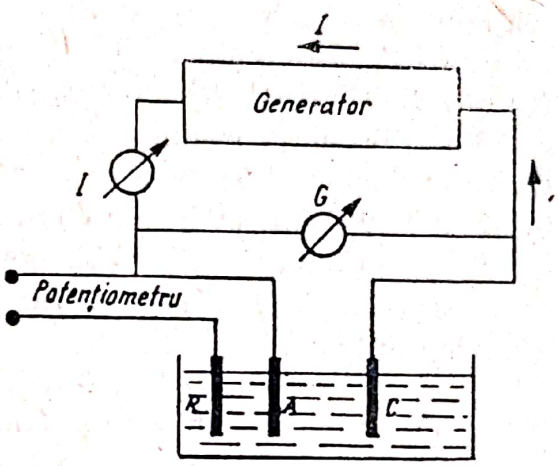


Fig. 85. Celulă electrolitică cu trei electrozi.

Cu ajutorul montajului din figura 85 se poate deci măsura în orice moment, intensitatea curentului care străbate celula de electroliză și potențialul electrodului de lucru (anod sau catod).

Aplicîndu-se diferențe de potențial crescînde și reprezentîndu-se grafic intensitatea curentului de electroliză, în funcție de potențialul electrodului de lucru se obține o curbă $I=\varphi(E)$. Studiul și interpretarea proceselor de electrod cu ajutorul curbelor intensitate-potențial se numește *voltamperometrie* și constituie partea teoretică a metodelor electrochimice de analiză.

Alura curbelor intensitate-potențial

Se consideră o reacție de oxidare pe anod a unui reducător Red, deci procesul :

$$\mathrm{Red} \rightleftharpoons \mathrm{Ox} + ne^-,$$

Dacă se crește în mod continuu potențialul anodului se constată că după depășirea potențialului de echilibru E_e, intensitatea de curent, care străbate celula, începe să crească odată cu creșterea potențialului (fig. 86). O creștere vizibilă a intensității I începe însă la un potențial $E_2 > E_e$. De la valoarea E_2 a potențialului anodic impus, viteza reacției electrochimice de oxidare crește în mod vizibil cu creșterea potențialului.

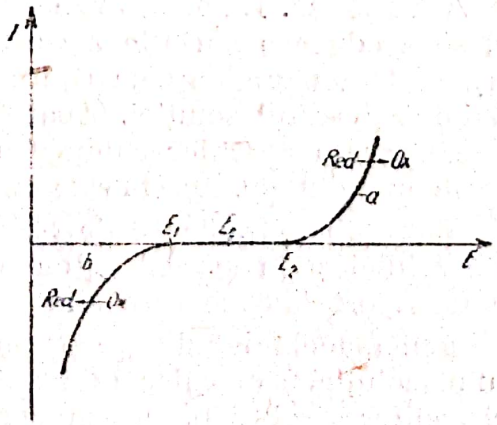


Fig. 86. Alura unei curbe $I=\varphi(E)$: a — curba anodică; b — curba catodică.

Dacă se consideră o reacție de reducere pe catod :

$$\mathrm{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}$$

și se notează (în mod convențional) cu „minus“ intensitatea curentului de

electroliză, alura curbei intensitate-potențial va fi aceea din figura 86. După ce potențialul catodic scade sub valoarea potențialului de echilibru, intensitatea I începe să crească în valoare odată cu descreșterea potențialului. Această creștere devine însemnată numai după ce $E<E_1$.

Din figură se poate observa că potențialul la care începe oxidarea (E_2) este net superior potențialului de echilibru (E_e) și, de asemenea potențialul la care începe reducerea (E_1) este net inferior potențialului de echilibru E_e. Diferența $E_2—E_e$ se numește *supratensiune anodică*, iar diferența $E_e—E_1$, *supratensiune catodică*.

Reacțiile electrochimice pentru care supratensiunile anodice și catodice au valori mari se numesc *reacții lente*, iar reacțiile pentru care supratensiunile au valori mici se numesc *reacții rapide*. Metodele electrochimice de analiză utilizează, îndeosebi, reacțiile rapide, deci reacțiile care au loc cu viteze mari la valori ale potențialului apropiate de valoarea potențialului de echilibru.

3) *Reacții electrochimice și fenomene de transport cu viteze finite*

Speciile chimice existente în soluția supusă electrolizei sau care se formează la suprafața electrozilor în urma electrolizei se pot deplasa în soluție ca urmare a trei fenomene de transport : migrare, difuziune și convecție.

Migrarea ionilor reprezintă deplasarea lor în soluție sub influența curentului electric care străbate celula de electroliză. Datorită atracției anionilor de către anod și a cationilor de către catod, anionii se deplasează în soluție în același sens cu electronii din circuitul exterior metalic al celulei, iar cationii se deplasează în sens invers. La un moment dat considerat, curentul care străbate celula de electroliză este constant în tot circuitul. Dacă în momentul considerat, printr-o secțiune a circuitului exterior metalic, trec n electroni, același număr n de electroni se vor schimba la suprafața fiecăruia din cei doi electrozi. În consecință prin soluție trebuie să treacă, de asemenea, un număr n de electroni și aceștia nu pot fi purtați decît de ioni. Ansamblul acestor deplasări de sarcini (ioni) în soluție, corespunzător trecerii curentului electric se numește *migrare*.

Difuziunea. Datorită procesului de electroliză, la suprafața electrodului se produce o variație a concentrației speciilor electroactive care dă naștere la un gradient de concentrație între zona de la suprafața electrodului și restul soluției. Apariția gradientului de concentrație produce o deplasare a speciilor chimice implicate, din regiunile mai concentrate în cele mai diluate. Acesta este fenomenul de *difuziune*.

Convecția. Gradienții de temperatură și de densitate, șocurile, vibrațiile celulei și în special agitarea mecanică a soluției, produc fenomene de transport diverse care sînt înglobate în fenomenul de *convecție*.

Fenomenele de migrare și convecție au loc în porțiuni mari ale volumului soluției sau chiar în toată masa acestuia (de exemplu convecția prin agitarea soluției). Difuziunea are loc însă numai în regiunea imediat vecină suprafeței electrozilor.

Scanned with OKEN Scanner

Influenţa fenomenelor de transport asupra alurii curbelor intensitate-potenţial

Se consideră o soluţie a unui oxidant care conţine de exemplu ioni de Fe^{3+} de concentraţie C_o, introdusă într-o celulă de electroliză. Cu ajutorul unui generator de curent continuu se aplică, începînd de la timpul $t=0$, un curent de intensitate I care străbate celula de electroliză. Sensul curentului va fi astfel impus încît electrodul studiat (pentru care se fac măsurări de potenţial în raport cu electrodul de referinţă) să fie catod. Trecerea curentului va produce pe catod reacţia de reducere :

$$Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} - e^-,$$

care va decurge cu o viteză proporţională cu intensitatea I. Reacţia de reducere va provoca o diminuare a concentraţiei oxidantului la suprafaţa electrodului. Ca urmare a acestui fapt, între stratul de soluţie de la suprafaţa electrodului şi restul soluţiei, va lua naştere un gradient de concentraţie care este cu atît mai mare cu cît timpul scurs de la începerea trecerii curentului este mai mare. Procesul de difuziune provocat de gradientul de concentraţie astfel creat, face ca această diminuare să se propage către interiorul soluţiei. La o anumită distanţă de electrod diminuarea concentraţiei de oxidant nu mai este pusă în evidenţă şi concentraţia la echilibru a ionilor de $Fe^{3\mp}$, $[Fe^{3+}]$, are valoarea iniţială C_o.

Această distanţă de electrod este cu atît mai mare cu cît timpul scurs de la începutul electrolizei este mai mare şi deci cu cît diminuarea de concentraţie la suprafaţa electrodului este mai mare. Parametrul timp are un rol important în procesele de electrod.

De asemenea, cu cît intensitatea curentului care străbate celula este mai mare cu atît diminuarea concentraţiei la suprafaţa electrodului considerat şi deci şi gradientul de concentraţie vor fi mai mari. Totodată, nu este indiferentă nici concentraţia iniţială a speciei electroactive, în cazul de faţă, concentraţia iniţială C_0.

În concluzie, concentraţia speciei electroactive pe suprafaţa electrodului, în cazul considerat concentraţia oxidantului $[Ox]_{el}$, depinde de următorii parametrii : intensitatea curentului de electroliză (I), durata în timp a electrolizei (t) şi concentraţia iniţială a speciei electroactive (C_0).

Se poate scrie :

$$[Ox]_{el} = \varphi\ (I, i, C_0).$$

Dintre cei trei parametri, I este propriu metodei, iar C_0 este util din punct de vedere analitic reprezentînd mărimea care trebuie determinată. Parametrul timp făcînd dificilă reproductibilitatea fenomenelor, este necesar să fie îndepărtat. În acest scop s-a introdus aşa numitul *„regim staţionar de difuziune“* care prin condiţii experimentale impuse face ca timpul să nu mai influenţeze practic valoarea concentraţiei speciei electroactive pe suprafaţa electrodului.

Regimul staţionar de difuziune. Dacă se consideră, variaţia în timp a concentraţiei unei substanţe electroactive, de exemplu o sare de fier (III), la suprafaţa electrodului, într-o celulă fără agitare (fără convecţie) şi

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

într-o celulă cu agitare a soluției, se constată, așa cum arată figura 87 următoarele :

— *în absența agitării,* concentrația ionilor Fe^{3+} descrește continuu (curba 2) ;

— *în prezența agitării soluției,* concentrația reducătorului descrește mai lent și rămîne constantă începînd de la timpul t_1 (curba 1).

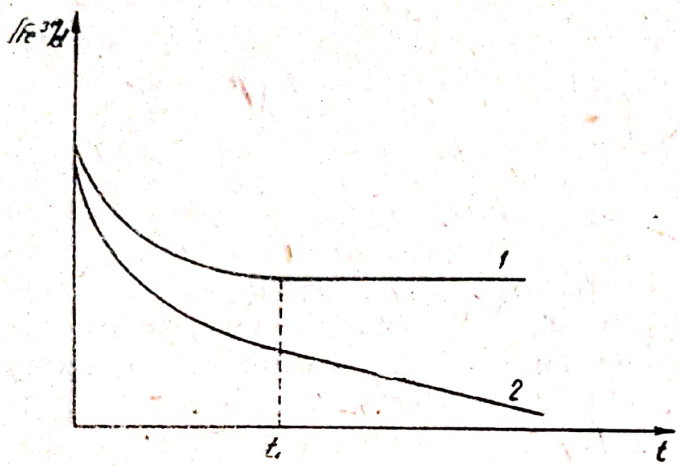


Fig. 87. Variația concentrației unei substanțe la suprafața electrodului în funcție de timp : 1 — cu agitare ; 2 — fără agitare.

Faptul că după un anumit timp scurs de la începerea electrolizei, concentrația speciei electroactive rămîne constantă la suprafața electrodului, se explică prin aceea că la timpul $t=t_1$, viteza cu care se consumă această substanță prin electroliză devine egală cu viteza cu care aceasta este adusă la suprafața electrodului prin difuziune. În acest moment, se stabilește așa numitul *regim staționar de difuziune.*

Dacă agitarea soluției este puternică, timpul t_1 este foarte scurt și deci regimul staționar se atinge rapid. În aceste condiții, concentrația substanței electroactive la suprafața electrodului nu mai depinde de parametrul timp și este funcție numai de intensitatea curentului și de concentrația inițială.

$$[Ox]_{el}=\varphi(I, C_0) \qquad (13)$$

Viteza reacției electrochimice și deci viteza cu care se consumă substanța electroactivă la suprafața electrodului, depinde de potențialul aplicat electrodului. Dacă potențialul aplicat crește progresiv, viteza reacției electrochimice va crește de asemenea și implicit crește și intensitatea curentului I. După o anumită valoare a potențialului impus electrodului se atinge o valoare a intensității curentului care corespunde la o viteză a reacției electrochimice ce are ca urmare anularea concentrației speciei electroactive pe suprafața electrodului. Rezultă că în acest moment viteza reacției electrochimice este atît de mare încît depășește viteza cu care este adusă prin difuziune specia electroactivă din soluție la suprafața electrodului. Intensitatea I nu poate crește deci peste o anumită valoare maximă. Această valoare maximă a intensității se notează cu I_d și este denumită *intensitatea limită a curentului de difuziune.*

Datorită acestui fenomen, curba intensitate-potențial prezintă un palier în partea sa superioară care corespunde la $I=I_d$, așa cum se poate vedea pe curba din figura 88.

Ecuația curbelor intensitate-potențial. Dacă se urmărește variația concentrației substanței electroactive (de exemplu un oxidant care se reduce la catod) cu distanța x de la suprafața electrodului spre soluție, în condițiile unei celule cu agitare se observă o variație lineară a concentrației substanței Ox pînă la o distanță Δx de la care concentrația rămîne constantă (fig. 89). Deci, agitarea (convecția) acționează asupra soluției

numai pînă la o distanţă Δx de suprafaţa electrodului. În stratul de grosime Δx are loc numai procesul de difuziune. Din această cauză stratul de grosime Δx de la suprafaţa electrodului se numeşte *strat de difuziune*. În timp ce transportul prin agitare a particulelor Ox în soluţie este rapid, transportul lor în stratul de difuziune Δx este un proces lent care depinde de mobilitatea şi caracteristicile substanţei electroactive.

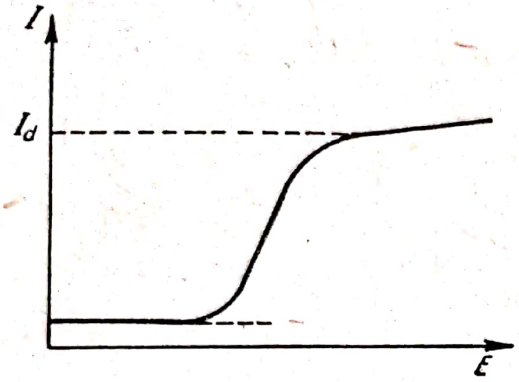


Fig. 88. Alura unei curbe intensitate potenţial în regim staţionar de difuziune.

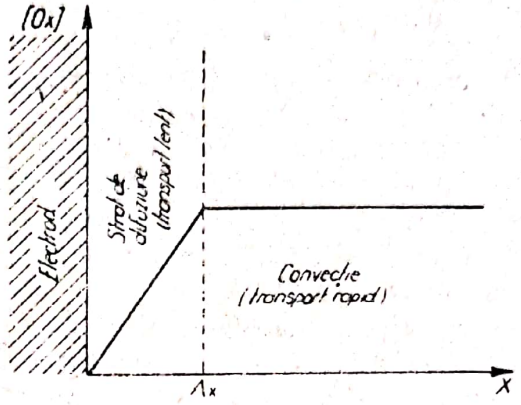


Fig. 89. Variaţia concentraţiei substanţei electroactive cu distanţa de electrod.

Se consideră că oxidantul supus reducerii pe catod este ionul de Fe^{3+}. Se adaugă soluţiei de ioni Fe^{3+} un electrolit ai cărui ioni sînt indiferenţi din punct de vedere chimic (nu reacţionează cu specia electroactivă) şi electrochimic (nu participă la reacţii de electrod, de exemplu KNO_3 sau $NaClO_4$). Un astfel de electrolit indiferent participă la transportul curentului prin migrare, dar nu participă la electroliză. În prezenţa *electrolitului indiferent*, numit şi *electrolit suport*, ionii de Fe^{3+} contribuie în măsură cu totul neglijabilă la transportul prin migrare, iar curentul de electroliză rezultă practic în totalitatea sa din reducerea ionilor de Fe^{3+} transportaţi numai prin difuziune.

Transportul ionilor de Fe^{3+} prin difuziune de-a lungul stratului Δx se efectuează cu o viteză proporţională cu gradientul de concentraţie al acestor ioni :

$$[Fe^{3+}]_o - [Fe^{3+}]_{el},$$

în care $[Fe^{3+}]_o$ şi $[Fe^{3+}]_{el}$ reprezintă concentraţia ionilor de Fe^{3+} în masa soluţiei şi respectiv la suprafaţa electrodului. În consecinţă, curentul de electroliză în condiţiile experimentale indicate, va fi de asemenea proporţional cu gradientul de concentraţie şi se poate exprima cu ajutorul relaţiei :

$$-I = K_{Fe^{3+}}([Fe^{3+}]_o - [Fe^{3+}]_{el}), \qquad (14)$$

în care $K_{Fe^{3+}}$ este o constată de proporţionalitate specifică ionului, denumită *constantă de difuziune* (convenţional, curentul de reducere este considerat negativ).

Dacă prin mărirea valorii potenţialului aplicat electrodului, viteza reacţiei de reducere devine atît de mare încît concentraţia ionilor de Fe^{3+} pe suprafaţa electrodului să se anuleze, relaţia (14) se poate scrie sub forma :

$$-I = K_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]_o = I_d. \qquad (15)$$

Scanned with OKEN Scanner

Curentul I_d, denumit *curent limită de difuziune*, este deci direct proporţional cu concentraţia ionului de Fe^{3+} în masa soluţiei. *Măsurarea curentului I_d permite determinarea cantitativă a concentraţiei substanţei electroactive*, în cazul de faţă a ionilor de Fe^{3+}.

Dacă reacţia electrochimică este o oxidare pe anod, de exemplu a ionului de Fe^{2+} expresia curentului (considerat convenţional, pozitiv) va fi :

$$I = K_{Fe^{2+}} ([Fe^{2+}]_0 - [Fe^{2+}]_{el}) \tag{16}$$

iar pentru $[Fe^{2+}]_{el} = 0$,

$$i_d = K_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}]_0, \tag{17}$$

în care i_d este curentul limită de difuziune al procesului de oxidare.

Considerîndu-se prezenţa simultană în soluţie a oxidantului Ox (de exemplu Fe^{3+}) şi a reducătorului său conjugat Red (de exemplu Fe^{2+}), prin înlocuire în ecuaţia lui Nernst (8) a concentraţiilor celor doi ioni la suprafaţa electrodului (deduse din relaţiile de mai sus), se obţine ecuaţia generală a curbelor intensitate-potenţial.

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{K_{Red}}{K_{Ox}} + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{I - i_d}{I_d - I} \tag{18}$$

valabilă la 25 °C.

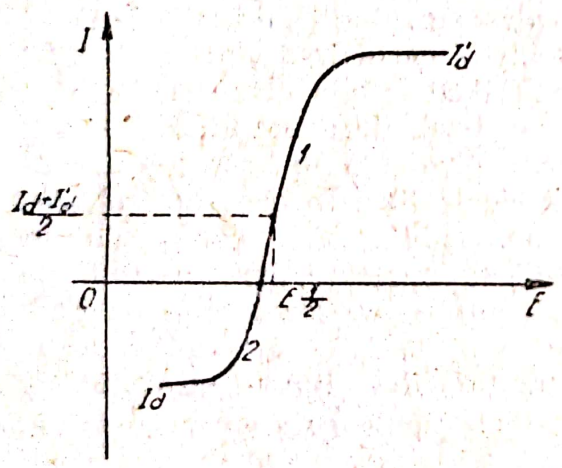


Fig. 90. Alura unei curbe intensitate potenţial pentru o soluţie care conţine un oxidant şi reducătorul său conjugat : 1 — ramura anodică; 2 — ramura catodică.

În figura 90 este reprezentată o curbă intensitate-potenţial, pentru un oxidant şi reducătorul său conjugat. Pentru o valoare a curentului $I = \frac{I_d + i_d}{2}$, care corespunde punctului de inflexiune al cursei, ultimul termen logaritmic se anulează şi se obţine :

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{K_{Red}}{K_{Ox}} = E_{1/2}. \tag{19}$$

Potenţialul $E_{1/2}$ corespunzător punctului de inflexiune, deci jumătăţii de undă, este o constantă caracteristică cuplului redox şi este denumit potenţial *de semiundă* sau *de semitreaptă*. *Măsurarea valorii acestui potenţial permite determinarea calitativă a substanţei electroactive.*

Cunoaşterea şi studiul atent a proceselor de electrod au făcut posibilă elaborarea unui număr foarte mare de metode de analiză cantitativă, şi anume : electrogravimetria, potenţiometria, polarografia, conductometria etc.

Scanned with OKEN Scanner

2. ELECTROGRAVIMETRIE

Principiul metodei constă în depunerea cantitativă, prin electroliză a ionilor unor metale din soluţia de analizat. Cantitatea de metal depus este egală cu diferenţa între masa iniţială şi cea finală a electrodului pe care s-a depus metalul.

Cel mai frecvent se dozează ionii metalelor care prin reducere pe catod formează depozite metalice aderente pe electrod. Deoarece în calculul cantităţii de substanţă dozată din masa depozitului nu intervin legile lui Faraday, randamentul de curent poate fi şi sub 100%.

Micşorarea randamentului de curent se datoreşte însă unor procese de electrod care se produc simultan cu depunerea electrochimică (de exemplu reducerea ionilor de hidrogen) şi, ca atare au loc depuneri spongioase şi neaderente pe suprafaţa electrodului. Electrogravimetric se dozează următoarele metale : cuprul, cadmiul, plumbul, nichelul.

Condiţii de formare a depunerii. Depunerea electrochimică ce urmează să fie cîntărită, trebuie să îndeplinească condiţiile unui precipitat analitic, şi anume : să aibă puritate înaintată şi o compoziţie bine definită, să se poată spăla, usca şi cîntări, să fie aderentă pe suprafaţa electrodului. Pentru a se obţine asemenea depuneri trebuie să se îndeplinească următoarele condiţii :

— Potenţialul electrodului pe care are loc depunerea să fie astfel ales încît să asigure depunerea substanţei de analizat, dar să nu producă alte procese secundare.

— Densitatea de curent (intensitatea curentului de electroliză exprimată în amperi raportată la suprafaţa electrodului exprimată în cm^2) trebuie menţinută între limite adecvate, care depind de natura ionului şi a mediului şi care se stabilesc, în general, pe cale experimentală. Densităţi mari de curent conduc la depuneri spongioase, neaderente, care se desprind cu uşurinţă de pe suprafaţa electrodului.

— *p*H-ul soluţiei să fie minim ca să se prevină hidroliza ionilor metalici, deoarece ionii hidrolizaţi conduc, în general, la depunerea de oxizi şi nu de metal pur.

Substanţele tensioactive adăugate trebuie să îmbunătăţească calităţile depunerilor, producînd depozite aderente şi lucioase, uşor de spălat. Dintre substanţele tensioactive mai frecvent folosite sînt : acidul tartric, acidul citric, glicocolul, ureea etc.

a. Aparatură

Analiza electrogravimetrică se realizează cu o instalaţie a cărei schemă de principiu este arătată în figura 91. În această schemă, S_1 este o sursă de curent continuu cu ajutorul căreia se pot aplica, prin intermediul potenţiometrelor R_1 şi R_2, diferenţe de potenţial variabile între electrozii E_L (electrodul de lucru, pe care se face depunerea) şi E_A electrodul auxiliar). Cu ajutorul voltmetrului V şi a ampermetrului A, se măsoară diferenţa de potenţial aplicată celor doi electrozi şi intensitatea curentului de electroliză. În celula de electroliză C este introdus şi al treilea electrod, electrodul de referinţă (care are un potenţial fix şi cunoscut) faţă de care se măsoară po-

Scanned with OKEN Scanner

tențialul electrodului de lucru cu ajutorul unei punți potențiometrice P, alimentată de sursa $S_2 \cdot R_3$ este rezistența variabilă a punții potențiometrice, iar G un galvanometru de nul.

În figura 92 este reprezentată schematic celula pentru efectuarea analizelor electrogravimetrice. Electrozii E_A și E_L, care constituie anodul și ca-

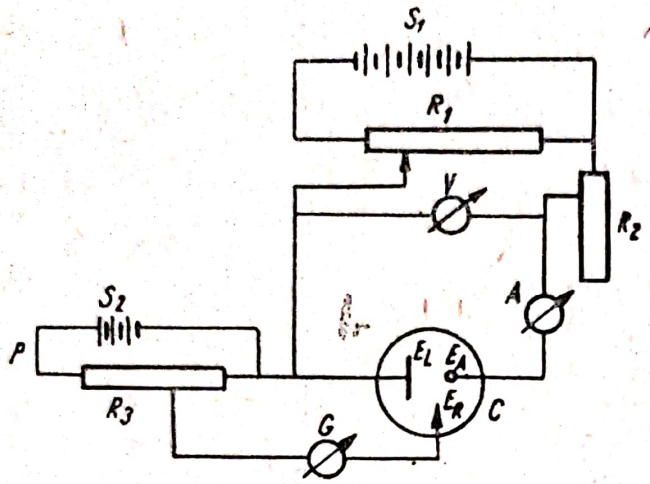


Fig. 91. Schema de principiu pentru analiza electromagnetică.

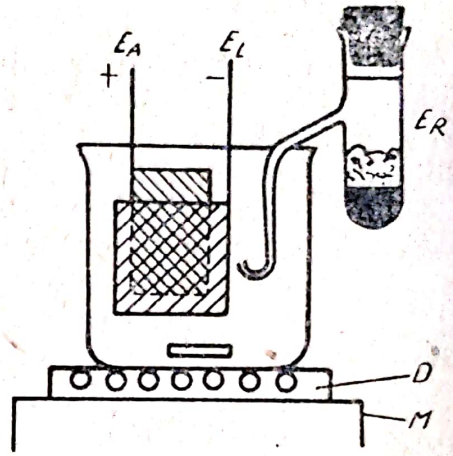


Fig. 92. Celulă de electrogravimetrie.

todul în procesul de electroliză, sînt executați dintr-o plasă cilindrică din fir de platină (electrozi tip Fischer) și sînt așezați concentric la o distanță mică unul față de altul. Electrodul de referință E_R este de obicei un electrod de calomel saturat. În timpul electrolizei, soluția poate fi agitată cu ajutorul unui agitator magnetic M și poate fi, de asemenea, încălzită cu ajutorul plitei electrice D.

În anumite cazuri se folosesc celule cu catod de mercur care au avantajul unei supratensiuni mari de descărcare a hidrogenului.

Măsuri necesare pentru protejarea electrozilor. Deși platina are o mare rezistență la reacțiile chimice și electrochimice, ea se poate totuși coroda prin oxidare anodică la potențiale pozitive mari. Această corodare se poate evita adăugîndu-se soluției de analizat hidrazină sau hidroxilamină.

De asemenea, trebuie evitată uscarea electrozilor de platină la becurile de gaz, deoarece unele metale depuse pe platină se aliază la temperaturi mari cu platina.

La măsurarea potențialului electrodului de lucru în comparație cu electrodul de calomel saturat se va evita trecerea îndelungată a unor curenți chiar slabi prin circuitul de măsură. Acești curenți pot deteriora electrodul de calomel. În acest scop, măsurările se fac după toate indicațiile date la folosirea punților potențiometrice.

b. Determinări electrogravimetrice

● **Separarea și determinarea cuprului și cadmiului.** Soluția de analizat care conține sulfat de cupru și sulfat de cadmiu este acidulată cu 10 cm^3 de $H_2SO_4 2n$ și introdusă în celula de electroliză. Se încălzește la 75—80 °C, după care se introduc electrozii, de tip Winkler, catodul cîntărindu-se, în prealabil, la o balanță analitică. Se conectează electrozii la valoarea de 1,6 V. Apoi începe depunerea cuprului pe catod. Pentru a se verifica dacă

Scanned with OKEN Scanner

întreaga cantitate de cupru din soluție s-a depus pe catod, se ia din cînd în cînd cîte o picătură din soluția de electrolit și se efectuează o reacție de identificare a cuprului pe o hîrtie de filtru. Se încearcă cu amoniac sau cu o soluție de ferocianură de potasiu. Cînd cuprul s-a depus total, se scoate catodul din soluție, se spală cu alcool etilic, se usucă la etuvă și se cîntărește la balanța analitică.

După determinarea cuprului se introduce din nou catodul în soluție (fără să se îndepărteze metalul depus) și se continuă electroliza la un curent de 0,5 A. După aproximativ 3 ore, catodul este scos din soluție, se spală cu apă distilată, se usucă la etuvă și se cîntărește din nou. Diferența de greutate a electrodului reprezintă cantitatea de cadmiu existent în soluție și depus.

● **Determinarea simultană a cuprului și a plumbului din bronzuri.** Se dizolvă 1 g din bronzul supus analizei în acid azotic : 1 : 1. La această dizolvare, staniul existent în bronz precipită sub formă de acid metastanic ($SnO_2 \cdot H_2O$). Dizolvarea bronzului are loc sub nișă, deoarece se degajează vapori de NO proveniți din acidul azotic. După dizolvare se evaporă soluția pe baie de apă (tot sub nișă) pînă ce volumul se reduce la aproximativ 2 cm^3, după care se adaugă apă fierbinte (100 cm^3) și 2—3 g de NH_4NO_3. Se fierbe soluția astfel obținută timp de 20 min și se lasă apoi să se depună precipitatul de acid metastanic. Precipitatul separat prin filtrare, se spală cu apă distilată. Apa de spălare se adaugă filtratului care conține cupru și plumb. Soluția se evaporă pînă la un volum de aproximativ 100 cm^3 și se adaugă în final 25 cm^3 HNO_3 1 : 1. Soluția astfel preparată este introdusă în celula de electroliză și se scufundă electrozii, ambii cîntăriți. Electroliza se efectuează la 2,3 V și un curent de 1,8—3 A. Cuprul se depune pe catod, iar plumul sub formă de PbO_2, pe anod. Electroliza continuă 30 min după care se întrerupe curentul, se adaugă 3 cm^3 H_2SO_4 (1 : 1) și 30 cm^3 soluție de amoniac 10%. Apoi se supune în continuare electrolizei timp de 30 min. Pentru a verifica dacă s-a terminat depunerea cuprului, se execută o probă de identificare sau se lasă mai jos cu cîțiva centimetri catodul, observîndu-se dacă pe partea electrodului introdusă mai mult în soluție se mai depune cupru. În final, catodul este spălat cu alcool etilic, uscat la etuvă și cîntărit la balanța analitică. Anodul pe care se află PbO_2, se usucă la etuvă la 180 °C, și se cîntărește. Pentru a evita pierderi prin desprinderea oxidului de plumb de pe electrod, cîntărirea se efectuează pe o sticlă de ceas.

3. POTENȚIOMETRIE

Potențiometria cuprinde metodele de analiză electrochimică în care se măsoară potențialul de electrod.

Metodele de analiză pot fi :
— titrări potențiometrice ;
— determinări potențiometrice directe.

Scanned with OKEN Scanner

a. Titrarea potenţiometrică

Prin titrare potenţiometrică se urmăreşte variaţia potenţialului de electrod în timpul transformărilor chimice pe care le suferă un ion sau o moleculă (de analizat) la adăugarea în volume cunoscute a unei soluţii dintr-un reactiv adecvat. Transformarea întregii cantităţi din specia de analizat poate fi pusă în evidenţă printr-o variaţie bruscă a potenţialului de electrod.

Transformările suferite de specia de analizat pot fi : neutralizare acid-bază, reducere sau oxidare chimică, complexare sau precipitare.

Se va considera o soluţie de ioni mercurici, Hg^{2+} (de concentraţie 10^{-3} *M*) care se titrează cu o soluţie de complexon II (acid etilendiamintetracetic, EDTA). Deoarece formarea complexonatului mercuric are loc cu viteză mai mare în mediu alcalin, se lucrează în prezenţa unui tampon amoniac-azotat de amoniu. Acest tampon asigură soluţiei un *p*H mai mare de 9 şi împiedică totodată precipitarea ionului de Hg^{2+} sub formă de hidroxid, prin formarea amoniacatului de mercur $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$. Reacţia de titrare va fi următoarea :

$$[Hg(NH_3)_4]^{2+} + H_4Y \rightleftarrows [HgY]^{2-} + 4NH_4^+$$

în care, prin H_4Y s-a notat convenţional acidul etilendiaminotetraacetic.

În soluţia de analizat, care conţine ionii de Hg^{2+} sub formă de $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, se introduce un electrod picător de mercur şi un electrod auxiliar (de exemplu o pătură de mercur pe fundul vasului). Între cei doi electrozi se aplică o diferenţă de potenţial astfel încît, electrodul picător să fie catodul ; în timpul analizei se creşte continuu potenţialul acestui electrod. Potenţialul electrodului picător se măsoară în comparaţie cu un electrod de calomel saturat (electrod de referinţă), iar intensitatea curentului care străbate celula de electroliză se măsoară cu ajutorul unui microampermetru. Deci, pentru această experienţă se foloseşte o celulă cu trei electrozi şi o instalaţie ca aceea din figura 85. Pentru fiecare valoare a potenţialului impus se măsoară intensitatea şi se reprezintă grafic curba intensitate-potenţial (curba $x=0$ din figura 93. Pe această figură se notează cu x raportul dintre concentraţia molară a reactivului de titrare (complexonul) şi concentraţia molară a substanţei care se titrează, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$.

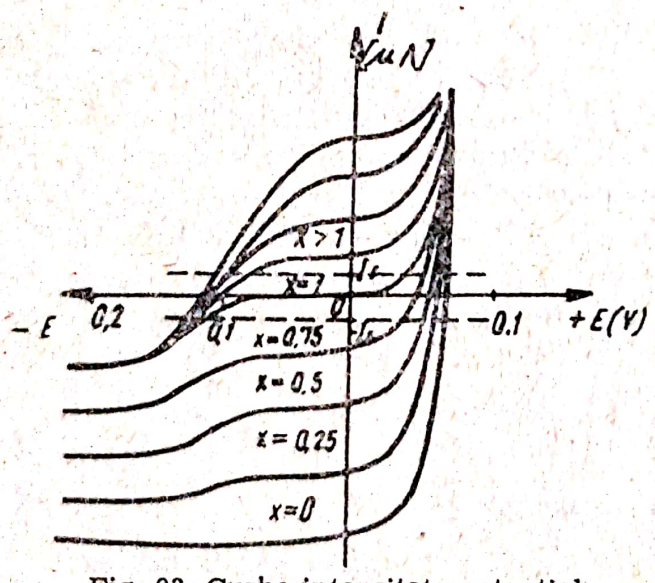


Fig. 93. Curbe intensitate-potenţial.

Se adaugă apoi diferite volume din soluţia de complexon şi după fiecare adaos se trasează curba intensitate-potenţial. Se obţine un fascicul de curbe care pot fi interpretate în modul următor :

— curba iniţială, în care $x=0$, obţinută înainte de adăugarea complexonului, prezintă un palier care corespunde reducerii ionilor de Hg^{2+} din amoniacatul mercuric la mercur metalic. Înălţimea acestui palier cores-

Scanned with OKEN Scanner

punde curentului limită de difuziune al reducerii mercului şi este proporţional cu concentraţia speciei care se reduce, deci a amoniacatului $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$;

— curbele, în care $x=0{,}25$; $x=0{,}5$; $x=0{,}75$, obţinute după ce s-au adăugat diferite volume de complexon, prezintă al doilea palier care se datoreşte reducerii mercurului din complexonatul de mercur. Acest palier se formează la potenţiale mai negative —0,2 V. De asemenea, înălţimea acestui palier este proporţională cu concentraţia speciei electroactive şi ca atare este cu atît mai mare cu cît x este mai mare ;

— curba, în care $x=1$, obţinută după ce s-a adăugat cantitatea echivalentă de complexon care transformă tot amoniacatul $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ în complexonat $[HgY]^{2-}$, nu mai prezintă palierul de reducere al amoniacatului, care dispare ($I=0$), iar palierul de reducere al complexonatului atinge valoarea maximă ;

— curbele, în care $x>1$, prezintă un palier de reducere a complexonatului (tot mercurul este aici sub formă de complexonat) şi un palier în domeniul anodic, anume palierul de oxidare a mercurului metalic din electrod ce trece sub formă de complexonat (complexonul aflîndu-se în exces faţă de concentraţia de echivalenţă).

La $x=1$, amoniacatul de mercur este complet transformat în complexonat şi deci aceasta reprezintă soluţia pentru care s-a atins echivalenţa în reacţia de titrare.

Titrarea potenţiometrică la curent nul. Dacă se consideră punctele de intersecţie ale curbelor intensitate-potenţial cu axa $I=0$, se pot găsi valorile pe care le ia potenţiometrul electrodului indicator introdus în soluţia de analizat în timpul titrării fără ca celula să fie străbătută de un curent electric (curentul nul). Reprezentîndu-se valorile potenţialului astfel determinat, în funcţie de x se obţine curba de titrare potenţiometrică la curent nul (fig. 94). Se poate observa că în jurul punctului de echivalenţă ($x=1$) are loc un salt de potenţial de aproximativ 0,150 V, ceea ce permite determinarea cu uşurinţă a sfîrşitului titrării (transformarea completă a substanţei analizate în produsul pe care îl formează cu reactivul de titrare).

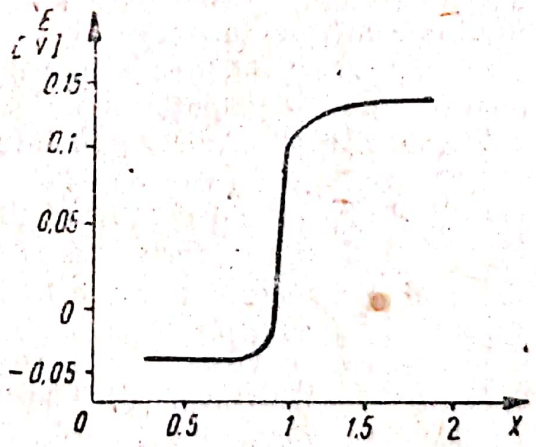


Fig. 94. Curba de titrare potenţiometrică la curent nul a ionilor Hg^{2+} cu EDTA.

Deoarece potenţialul de echilibru al electrodului indicator variază conform relaţiei lui Nernst, în mod linear cu logaritmul concentraţiei, curbele de titrare potenţiometrică la curent nul vor fi curbe logaritmice cu punct de inflexiune. Punctul de inflexiune, care marchează mijlocul saltului de potenţial, corespunde sfîrşitului titrării şi permite determinarea *punctului de echivalenţă sau punctului final* al titrării. Volumul de soluţie de reactiv (cu concentraţie cunoscută) care corespunde punctului final al titrării permite, ca pe baza reacţiei de titrare să se calculeze cantitatea substanţei titrate în proba de analizat.

Scanned with OKEN Scanner

● **Aplicații.** Punctul final al unui număr foarte mare de titrări volumetrice poate fi determinat pe calea potențiometriei la curent nul, cu rezultate mai precise decît cele obținute prin utilizarea indicatorilor chimici. Indicarea potențiometrică a punctului final al titrării se poate face pentru diferite tipuri de reacții de titrare, ca de exemplu : reacții de neutralizare acidobazice, reacții de precipitare, reacții de complexare, reacții de oxido-reducere. Problema principală în toate aceste cazuri este alegerea electrodului adecvat pentru determinarea curbei de titrare potențiometrică.

Astfel, pentru titrările bazate pe reacții de neutralizare se folosesc frecvent electrozii de sticlă al căror potențial depinde de concentrația ionilor de hidrogen.

Pentru titrările bazate pe reacții de precipitare, care sînt în general titrări argentometrice, electrodul folosit este un fir de argint metalic. Cu un astfel de electrod se titrează potențiometric ionii de Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, HS^-, PO_4^{3-} etc. Pentru titrările mercurimetrice se folosește un electrod de mercur metalic.

În cadrul titrărilor bazate pe reacții de oxido-reducere, se folosește, de cele mai multe ori, un electrod de platină.

Determinarea punctului final al titrării pe cale potențiometrică prezintă avantajul unei precizii mai bune și a măririi sensibilității metodei în comparație cu determinarea cu indicatori chimici. Totuși, titrarea potențiometrică necesită determinarea curbei de titrare, deci un număr mare de măsurări experimentale de potențial. Pentru a îndepărta acest inconvenient, și datorită faptului că titrările potențiometrice sînt operații curente în laboratoarele uzinale de analiză, au fost fabricate aparate care pot realiza titrarea potențiometrică în mod automat.

În prezent, pentru efectuarea titrărilor potențiometrice automate, se folosesc următoarele tipuri de aparate :

— Aparate care înregistrează automat curba de titrare, iar punctul de inflexiune al curbei reprezintă volumul de reactiv corespunzător punctului de echivalență.

— Aparate de titrare care opresc automat adaosul de titrant în momentul în care potențialul de echilibru al electrodului indicator atinge valoarea corespunzătoare punctului final.

— Aparate care urmăresc cu ajutorul unor circuite electronice adecvate derivata curbei de titrare dE/dV și opresc adosul de titrant în momentul cînd această derivantă variază brusc.

Primele aparate folosesc în locul biuretei clasice de titrare, biurete speciale în formă de seringă al cărei piston, care împinge soluția și se deplasează cu o viteză constantă, este cuplat cu dispozitivul mecanic care derulează hîrtia pe care se înregistrează curba de titrare.

Celelalte două tipuri de aparate automate folosesc biurete prevăzute cu dispozitive cu o supapă electromagnetică care oprește adaosul de titrant la comanda unui dispozitiv electric, fie în momentul atingerii potențialului corespunzător punctului final (tipul al doilea), fie în momentul variației bruște a derivatei dE/dV (tipul al treilea).

Titrarea potențiometrică la curent constant, impus. Datorită faptului că în unele cazuri, potențialul de echilibru al unor electrozi (de exemplu, potențialul electrodului de platină în prezența unor sisteme de oxido-reducere) se stabilește lent, efectuarea unei titrări potențiometrice

Scanned with OKEN Scanner

la curent nul poate dura un timp lung, ceea ce scade din rapiditatea metodei de analiză. Acest inconvenient al potenţiometriei la curent nul poate fi îndepărtat dacă prin sistem se trece un curent slab de electroliză (2—10 μA). Ca urmare creşte viteza proceselor de electrod şi scade timpul de efectuare a titrării. Pe această cale se realizează titrarea potenţiometrică la curent constant, impus.

Titrarea cu un electrod indicator. Reconsiderîndu-se exemplul titrării ionilor de Hg^{2+} sub formă de amoniacat $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, cu EDTA, şi deci fasciculul de curbe intensitate-potenţial din figura 93, se poate observa :

— pentru o intensitate a curentului de electroliză $-I$ (electrodul este catod) sau în sensul opus $+I$ (electrodul este anod), electrodul indicator prezintă o variaţie a potenţialului, în funcţie de volumul de titrant adăugat, care nu diferă mult de variaţia observată la curent nul.

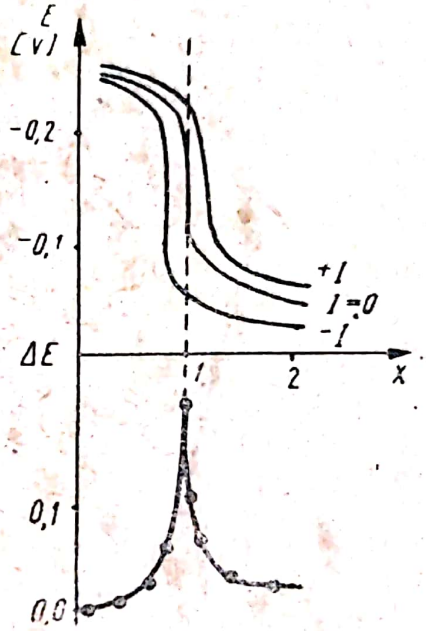


Fig. 95. Curbe de titrare la curent constant impus.

În mod asemănător deducerii curbei de titrare potenţiometrică la curent nul se poate deduce curba de titrare la curent constant, impus, $-I$ şi $+I$. Aceste două curbe sînt reprezentate, alături de curba de titrare la curent nul, în partea superioară a figurii 95. Se poate observa că, pe cele două curbe de titrare la curent constant, impus, salturile de potenţial în apropierea punctului final al titrării ($x=1$) sînt suficient de mari pentru a putea sesiza sfîrşitul titrării. Cu cît, însă, este mai mare curentul impus cu atît punctul de inflexiune al curbei se abate mai mult de la valoarea punctului final. Din această cauză, curentul impus trebuie să aibă o intensitate foarte mică.

În titrarea potenţiometrică la curent constant, impus, se folosesc celulele cu trei electrozi (fig. 85), potenţialul electrodului indicator (catod sau anod) măsurîndu-se în comparaţie cu un electrod de referinţă (de exemplu electrodul de calomel saturat).

Titrarea cu doi electrozi indicatori. Pentru a se evita inconvenientul abaterii punctului de inflexiune al curbei de titrare de la valoarea punctului final al titrării şi folosirea celulelor cu trei electrozi, se poate efectua titrarea la curent constant impus cu doi electrozi indicatori. De obicei se folosesc doi electrozi identici, de platină sau de mercur. Cînd se trece un curent mic I, unul din electrozi se va comporta ca anod, iar celălalt va constitui catodul. Pentru fiecare adaos de reactiv de titrare, fiecare din cei doi electrozi va avea un potenţial anumit, aşa cum se poate vedea pe fasciculul de curbe intensitate-potenţial din figura 93 (de-a lungul dreptelor $-I$ şi $+I$). Măsurîndu-se diferenţa de potenţial între cei doi electrozi, pe toată durata titrării, şi reprezentîndu-se grafic variaţia acesteia, în funcţie de volumul de titrant adăugat, se obţine o curbă de titrare cu pic, care reprezintă de fapt diferenţa curbelor de titrare cu un electrod indicator corespunzătoare curentului $-I$ (catod) şi respectiv $+I$ (anod). Această curbă de titrare cu doi electrozi indicatori este arătată în partea inferioară a figurii 95.

Scanned with OKEN Scanner

Titrarea potențiometrică la curent constant impus cu doi electrozi indicatori se mai numește și *titrare bipotențiometrică*.

Așa cum se poate observa pe figura 95 picul curbei de titrare bipotențiometrică coincide cu punctul final al titrării ($x=1$). Forma curbei de titrare bipotențiometrică permite determinarea cu mai multă ușurință a punctului final al titrării.

Metodele de titrare potențiometrică la curent constant, impus, pot fi, de asemenea, efectuate cu aparatele de titrare automată.

● **Titrarea potențiometrică a sărurilor de argint cu soluție de clorură de potasiu.** Metoda se bazează pe precipitarea clorurii de argint, sare greu solubilă, cu un produs de solubilitate $K_s=[Ag^+][Cl^-]=10^{-10}$.

Într-un pahar de 150 cm^3 se introduc 20 cm^3 din soluția de $AgNO_3$ a cărei concentrație se determină și se adaugă apă distilată pînă la un volum de 100 cm^3. Apoi se introduce un electrod de argint (fir de argint). În alt pahar de 150 cm^3 (sau mai mic) care conține soluție saturată de KCl se introduce un electrod de calomel saturat. Cele două pahare sînt unite printr-o punte electrolitică, care este un tub în formă de U întors, cu diametrul de 3—4 mm, umplut cu o soluție saturată de KNO_3. Capetele acestui tub sînt astupate cu dopuri de hîrtie de filtru sau azbest, pentru a se împiedica curgerea soluției. Se leagă cei doi electrozi la un potențiometru electronic (de exemplu un *p*H-metru care lucrează pe scala de mV sau la o punte potențiometrică) și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei.

Se începe apoi titrarea soluției de $AgNO_3$ din primul pahar cu o soluție de KCl de concentrație cunoscută, adăugată în volume mici (0,5—1 cm^3) cu ajutorul unei biurete. După fiecare volum adăugat, se agită soluția cu un agitator mecanic sau magnetic, iar după oprirea agitării se măsoară valoarea tensiunii electromotoare. Reprezentîndu-se grafic variația tensiunii, în funcție de volumul de soluție de KCl adăugat, se obține o curbă de titrare cu un salt de potențial la volumul care corespunde punctului de echivalență al titrării. Din acest volum de soluție de KCl de concentrație cunoscută, se calculează apoi concentrația inițială a ionilor de argint în soluția analizată.

Precauții. La titrarea sărurilor de argint nu este permisă folosirea punților electrolitice umplute cu KCl, deoarece ionii de clor care pot difuza din punte în soluția de analizat vor precipita o parte din ionii de Ag^+ conducînd la rezultate eronate.

Puntea electrolitică de KNO_3 se introduce întotdeauna cu același capăt în paharul care conține proba de analizat. Introducerea inversă, adică a capătului care a stat în soluția de KCl și în care au pătruns ionii de Cl^-, poate produce precipitarea unei părți din ionii de Ag^+.

Electrodul de argint trebuie totdeauna bine curățat înainte de folosire, prin frecarea pe hîrtie de filtru.

● **Titrarea potențiometrică a sărurilor feroase cu soluție de permanganat de potasiu.** Determinarea constă în măsurarea variației potențialului unui electrod de platină, în cursul titrării sării feroase cu o soluție de permanganat de potasiu.

Reacția de titrare este următoarea:

$$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+=5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4\,H_2O$$

Pentru efectuarea lucrării se prepară o soluție de sulfat feros ($FeSO_4$) sau sare Mohr, ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$) și o soluție titrată de $KMnO_4$.

Scanned with OKEN Scanner

Un volum cunoscut din soluția de analizat (20—30 cm^3) se introduce într-un pahar de 200 cm^3, se diluează la 75—100 cm^3 cu apă distilată și se acidulează prin adăugarea de 10—15 cm^3 H_2SO_4 (20%), sau 2 cm^3 H_2SO_4 concentrat. Apoi se încălzește soluția la 70—80 °C. În paharul de titrare se introduce un electrod de platină și un capăt al unei punți electrolitice cu soluție saturată de KNO_3, care face legătura cu al doilea pahar, în care se află o soluție saturată de KCl și un electrod de calomel saturat. Se leagă cei doi electrozi la bornele de intrare ale unui potențiometru (de exemplu, un *p*H-metru), și anume : electrodul de platină la borna pozitivă și electrodul de calomel la borna negativă. Se măsoară tensiunea inițială a celulei și se începe titrarea prin adăugarea în volume mici (0,5—1 cm^3) de soluție de KNO_3 titrată în prealabil. La punctul de echivalență se observă un salt de potențial de aproximativ 300 mV, iar soluția se colorează în roz, din cauza excesului de permanganat de potasiu. Se reprezintă apoi curba de titrare și se determină volumul de soluție de titrant, corespunzător punctului de echivalență.

Cantitatea de fier prezent în volumul inițial luat în analiză se calculează cu ajutorul formulei :

$$Fe^{2+} = \frac{V \cdot F \cdot 55{,}85}{10\,000}$$

în care :

V este volumul de soluție de permanganat de potasiu corespunzător punctului de echivalență pe curba de titrare ;
F — factorul de corecție al soluției de permanganat de potasiu ;
55,85 — echivalentul fierului.

Precauții. Prezența ionilor de Cl^- împiedică titrarea, deoarece oxidarea fierului bivalent induce și oxidarea ionilor Cl^- de către permanganat și titrarea va conduce la un rezultat greșit. Eroarea va fi în acest caz pozitivă. Din această cauză este contraindicat să se folosească în celula de titrare puntea electrochimică de clorură de potasiu.

b. Determinări potențiometrice directe

Principiul constă în determinarea concentrației speciei de analizat, prin măsurarea potențialului de echilibru al unui electrod adecvat (indicator al acestei specii introdus în soluție) pe baza ecuației lui Nernst.

Dasă se introduce un electrod indicator într-o soluție care conține ioni M^{z+} și se măsoară potențialul acestui electrod, concentrația ionului în soluție se poate calcula, în principiu, utilizînd relația lui Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \qquad (20)$$

În acest scop se introduce electrodul indicator într-o soluție cunoscută a ionilor M^{z+}, (C_s), se face legătura cu electrodul de referință, prin intermediul punții de soluție de KCl saturată și se măsoară tensiunea electromotoare E_s a celulei, astfel obținută :

$$M \,\Big|\, \begin{matrix} M^{z+} \\ (C_s) \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} KCl \\ \text{soluție saturată} \end{matrix} \,\Big|\, E.C.S. \qquad (21)$$

Scanned with OKEN Scanner

În aceeași celulă se înlocuiește soluția ionilor de M^{z+} de concentrație C_S cu o soluție a acelorași ioni de concentrație necunoscută C_x. Apoi se măsoară tensiunea electromotoare E_x a celulei. Din relația (20) scrisă pentru cele două concentrații se obține prin diferență și trecînd la logaritmi zecimali, următoarea relație :

$$\log C_x = \log C_S + \frac{E_x - E_S}{0{,}059 \cdot z}. \qquad (22)$$

Cu această relație se poate calcula concentrația C_x.

Din cele relatate rezultă că determinarea potențiometrică directă necesită un electrod indicator al ionului de analizat și o soluție de concentrație cunoscută a acestui ion, cu care se face o etalonare prealabilă a celulei.

În trecut, determinările potențiometrice directe se utilizau aproape exclusiv numai pentru determinarea concentrației ionilor de hidrogen, adică determinarea *p*H-ului soluțiilor. În ultimii ani, odată cu realizarea electrozilor cu membrană, determinările potențiometrice directe au fost extinse la analiza unui număr mare de cationi și anioni. Metoda potențiometrică directă a devenit în acest fel una dintre cele mai răspîndite metode de analiză cu aplicații aproape în toate sectoarele economiei naționale.

1) *Electrozi indicatori folosiți în metodele potențiometrice directe*

În metodele potențiometrice directe se măsoară potențialele de echilibru. Determinările se efectuează deci la curent nul. Electrozii indicatori folosiți sînt electrozi pe care se stabilesc procesele electrochimice de echilibru care nu schimbă compoziția soluției de analizat.

Cel mai important criteriu de clasificare al electrozilor indicatori este natura speciei pe care o indică electrodul.

Electrozii indicatori ai ionilor metalelor. În această clasă sînt incluși electrozii alcătuiți din metalul propriu-zis M, introdus în soluția ionilor săi M^{z+}. Între metal și ionii săi din soluție se stabilește echilibrul :

$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M. \qquad (23)$$

Potențialul unui astfel de electrod este dat de relația Nernst (8), sau (20). Pentru ca potențialul unui electrod metalic să fie stabilit, este necesar ca acestei reacții (23) să nu i se alăture alte reacții secundare. Dacă metalul interacționează cu moleculele solventului, cu oxigenul, bioxidul de carbon sau alte gaze dizolvate din aer în soluție, suprafața sa este alterată și potențialul nu mai urmează relația (20). O comportare anormală se constată adesea la electrozii metalelor care pot exista în soluție în trepte de valență diferite. Ionul cu sarcină superioară poate fi redus în prezența metalului după reacția de echilibru :

$$M^{z+} + M \rightleftharpoons 2M^{(z-1)+}. \qquad (24)$$

Astfel, electrozii de mercur, staniu, plumb, taliu introduși în soluțiile ionilor Hg^{2+}, Sn^{4+}, Pb^{4+} și respectiv Tl^{3+} nu pot funcționa normal, deoarece au loc reacții de acest tip, puternic deplasat spre dreapta. Aceste reacții, transformă de fapt ionii indicați în ioni de Hg_2^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} și respectiv Tl^+. Uneori, reacțiile de reducere a acestor ioni pot fi împiedi-

cate prin adăugarea în soluție a unui agent de complexare. Astfel, de exemplu, ionul Hg^{2+} nu este redus de mercurul metalic în prezența amoniacului care îl transformă în amoniacat de mercur $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$.

Dintre electrozii metalici, cea mai bună stabilitate și reproductibilitate o prezintă electrodul de argint.

Acțiunea reacțiilor secundare pe electrozii metalici poate fi diminuată prin utilizarea de electrozi preparați din amalgamul metalului respectiv. În electrozii de amalgam, mercurul metalic (metal cu caracter nobil) are rol de suport și electrodul se comportă ca indicator al ionilor metalului dizolvat în mercur. Singura diferență între un electrod metalic și un electrod de amalgam constă în aceea că au potențiale standard diferite.

Tabela 6

Electrozi de amalgam utilizați în determinări potențiometrice

Electrodul	Indicator al ionilor de :
K — Hg	K^+
Na — Hg	Na^+
Cu — Hg	Cu^{2+}
Cd — Hg	Cd^{2+}
Zn — Hg	Zn^{2+}
Pb — Hg	Pb^{2+}
Sn — Hg	Sn^{2+}
In — Hg	In^{3+}
Tl — Hg	Tl^{3+}
Bi — Hg	Bi^{3+}

Amalgamele fiind, în general, lichide, se pot folosi electrozi picători sau în jet care reîmprospătează în permanență suprafața electrodului, evitîndu-se astfel alterarea în urma reacțiilor secundare. Se pot realiza pe această cale electrozi chiar din amalgame ale metalelor alcaline, sodiu și potasiu. În tabela 6 sînt indicați cei mai utilizați electrozi de amalgam.

Electrozi indicatori ai ionului de hidrogen. Electrodul de hidrogen. Electrodul de hidrogen este format dintr-o placă de platină acoperită cu negru de platină și introdusă în soluția de analizat (care conține ioni de hidrogen) în care s-a barbotat hidrogen gazos pînă la saturare. Platina metalică dizolvă hidrogenul și are rol de suport al acestuia. Pe un astfel de electrod se stabilește echilibrul

$$H^+ + e^- \rightleftarrows 1/2\ H_2\ (\text{gazos})$$

Potențialul electrodului de hidrogen este dat de relația :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}}, \qquad (25)$$

în care P_{H_2} este presiunea parțială a hidrogenului gazos care are rolul concentrației acestuia în soluție. Prin convenție, potențialul electrodului de hidrogen în condiții standard ($[H^+] = 1M$ și $P_{H_2} = 1$ atm) este considerat egal cu zero, deci $E^\circ = 0$ și relația 25, devine :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}}. \qquad (26)$$

Deci, potențialul electrodului de hidrogen depinde de concentrația ionilor de H^+ în soluție și de presiunea parțială a hidrogenului gazos în soluție.

Măsurările de potențial se efectuează numai după saturarea soluției cu hidrogen gazos, dar și în aceste condiții concentrația de saturare de-

Scanned with OKEN Scanner

pinde de presiunea atmosferică în momentul efectuării măsurării prin relaţia :

$$P_{H_2} = P - P_S$$

în care P este presiunea atmosferică, iar P_S — presiunea de vapori a soluţiei.

Dacă se măsoară potenţialul electrodului de hidrogen într-o soluţie de o anumită concentraţie în H^+ la presiunea atmosferică de 1 atm şi la o altă valoare a acestei presiuni $P_{H_2(x)}$, se constată o diferenţă care trebuie să fie dată de relaţia :

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{P_{H_2(x)}}.$$

Cu această relaţie se calculează abaterile potenţialului electrodului de hidrogen de la valoarea corespunzătoare presiunii atmosferice de 1 atm. Aceste abateri ΔE sînt tabelate şi sînt folosite pentru a corecta măsurările de potenţiale cu electrodul de hidrogen.

Potenţialul electrodului de hidrogen în condiţii standard ($[H^+] = 1\ M$ şi $P_{H_2} = 1$ atm), deci $E^0 = 0$, constituie prin convenţie originea scării de potenţiale. Electrodul de hidrogen în condiţii standard constituie şi electrodul primar de referinţă pentru măsurarea potenţialelor. Datorită dificultăţilor de manipulare, ca electrod de referinţă, electrodul de hidrogen este înlocuit în determinările curente cu alţi electrozi de referinţă (de exemplu electrodul de calomel saturat).

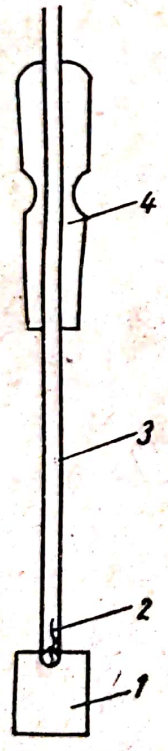


Fig. 96. Electrod de platină (hidrogen).

Prepararea electrodului de hidrogen. În mod obişnuit, electrodul de hidrogen se execută dintr-o placă de platină *1* (fig. 96), cu grosimea de aproximativ 0,1 mm şi suprafaţa de 0,5—1 cm^2, sudată de un fir de platină *2*, cu diametrul de 0,5—1 mm. Această piesă metalică este fixată etanş la un tub de sticlă *3*, avînd diametrul de 3—4 mm şi care este sudat la dopul şlefuit *4*. Dopul permite fixarea electrodului la celula de măsurare.

Pe placa de platină se depune pe cale electrolitică un strat fin de negru de platină. Această operaţie se efectuează într-o celulă de electroliză care conţine o soluţie de acid hexacloroplatinic (36%) şi în care placa de platină constituie catodul. Anodul este o a doua placă de platină. Negrul de platină se depune în timp de 1—2 min, la o densitate de curent catodic de 50—100 mA/cm^2. După cîteva spălări repetate cu apă distilată electrodul astfel preparat se introduce în celula de lucru şi se saturează soluţia din celulă cu hidrogen gazos.

Hidrogenul care este barbotat în celulele cu electrod de hidrogen trebuie să fie foarte pur. Din această cauză se preferă hidrogenului de butelie, hidrogenul preparat în laborator prin electroliza unei soluţii de hidroxid alcalin cu electrozi de nichel. Înainte de a fi introdus în celula de lucru, hidrogenul gazos este trecut succesiv :

— printr-o soluţie alcalină de pirogalol, care reţine oxigenul şi bioxidul de carbon ;

Scanned with OKEN Scanner

— peste azbest paladat încălzit la 400—500 °C într-un cuptor electric, care catalizează reacţia dintre urmele de oxigen cu hidrogen, cînd se formează vapori de apă ;

— peste silicagel sau pentoxid de fosfor, care absoarbe vaporii de apă ;

— printr-un saturator care conţine aceeaşi soluţie ca cea din celula de lucru şi care saturează gazul cu vaporii solventului. Ultima operaţie se efectuează cu scopul de a evita introducerea gazului uscat în celula de lucru, care ar putea antrena prin barbotare îndelungată o parte din solvent, concentrînd astfel soluţia de analiză.

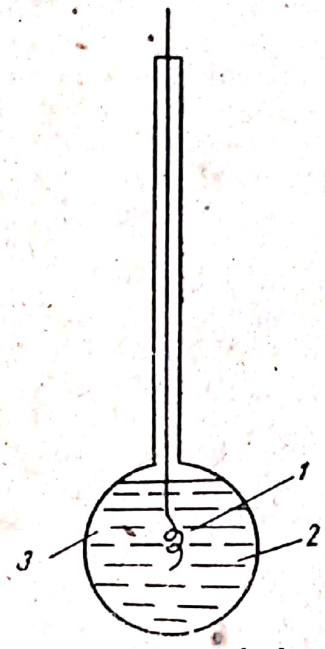


Fig. 97. Electrod de sticlă.

● **Electrodul de sticlă** este format dintr-o membrană de sticlă specială introdusă într-o soluţie care conţine ioni de hidrogen. Electrodul prezintă un potenţial care este în funcţie de concentraţia acestor ioni. În general, membrana de sticlă a electrodului are forma unui balon *2*, cu pereţii foarte subţiri (fig. 97). În interiorul balonului este introdusă o soluţie tampon *3*, cu un *p*H constant, în care este imersat un electrod de referinţă intern *1*. Acest ansamblu, care constituie electrodul de sticlă propriu-zis, este introdus în soluţia de analizat aşa cum arată figura 49. În celula care conţine soluţia de analizat se introduce prin intermediul unei punţi de KCl saturată un electrod de referinţă extern *2*. Pe ambele suprafeţe ale membranei de sticlă apare un potenţial care este funcţie de concentraţia ionilor de hidrogen. Deoarece în interiorul electrodului se află o soluţie cu *p*H constant, potenţialul care apare pe suprafaţa interioară a membranei este constant. Suprafaţa exterioară a membranei este în contact cu soluţia de analizat.

Variindu-se concentraţia ionilor de hidrogen în soluţia din celula 98 şi măsurîndu-se tensiunea electromotoare a celulei se constată o variaţie a acesteia cu schimbarea concentraţiei ionilor de H^+ din soluţie. Această variaţie se datoreşte potenţialului de pe suprafaţa exterioară a membranei electrodului de sticlă care este în contact cu soluţia de analizat. Potenţialul electrodului de sticlă poate fi exprimat prin relaţia :

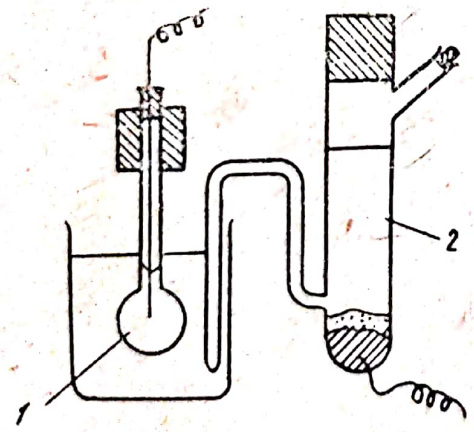


Fig. 98. Celulă electrochimică cu electrod de sticlă şi electrod de calomel.

$$E_{st} = E^{\circ}_{st} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \qquad (27)$$

sau trecînd la logaritmi zecimali, pentru 25 °C :

$$E_{st} = E^{\circ}_{st} - 0{,}059\ pH$$

E°_{st} este o constantă caracteristică pentru fiecare electrod. Electrodul de sticlă permite deci determinarea ionilor de hidrogen în soluţie, deci a *p*H-ului.

Măsurarea pH-ului cu electrodul de sticlă. În celula din figura 98, se introduce o soluţie tampon cu *p*H cunoscut pH_s şi se măsoară tensiunea electromotoare a celulei E_s, operaţie denumită *etalonare*. Se înlocuieşte

apoi această soluție cu soluția de analizat cu pH necunoscut pH_x și se măsoară tensiunea electromotoare a celulei E_x pH-ul soluției de analizat pHx se poate calcula cu următoarea relație :

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0{,}059}.$$

În practică se folosesc aparate electronice care măsoară tensiunea electromotoare, numite *electrometre* sau *pH-metre*, care au scala instrumentului de măsură gradată direct în pH. Se introduc electrozii (de sticlă și de calomel saturat) în soluția tampon cu pH cunoscut, pH_s, numită și *soluție standard de* pH și se aduce acul indicator al instrumentului la valoarea pH_s. Această operație se efectuează cu ajutorul unui potențiometru. Apoi se scot cei doi electrozi, se spală cu apă distilată și se introduc în soluția de analizat. Acul indicator al instrumentului va indica pH-ul soluției de analizat, pH_x.

La utilizarea electrozilor de sticlă pentru măsurarea pH-ului trebuie să se țină seama de o serie de limitări ale acestor electrozi, ca de exemplu :

— rezistența electrică a electrozilor de sticlă fiind foarte mare, și anume de ordinul 100 MΩ, măsurările nu se pot face cu punți potențiometrice clasice, care sînt insensibile la curenți extrem de mici ce străbat în acest caz instrumentul de nul în timpul compensării. Din această cauză se folosesc numai electrometre electronice (pH-metre) ;

— electrodul de sticlă urmează relația lui Nernst numai într-un domeniu de pH cuprins între aproximativ 1 și 12. La pH-uri mai mici sau mai mari apar o serie de abateri de la relația lui Nernst și deci măsurarea pH-ului va fi imprecisă.

● **Tipuri de electrozi de sticlă.** Cel mai răspîndit electrod de sticlă este electrodul a cărei membrană are formă sferică (fig. 99, a). Acești elec-

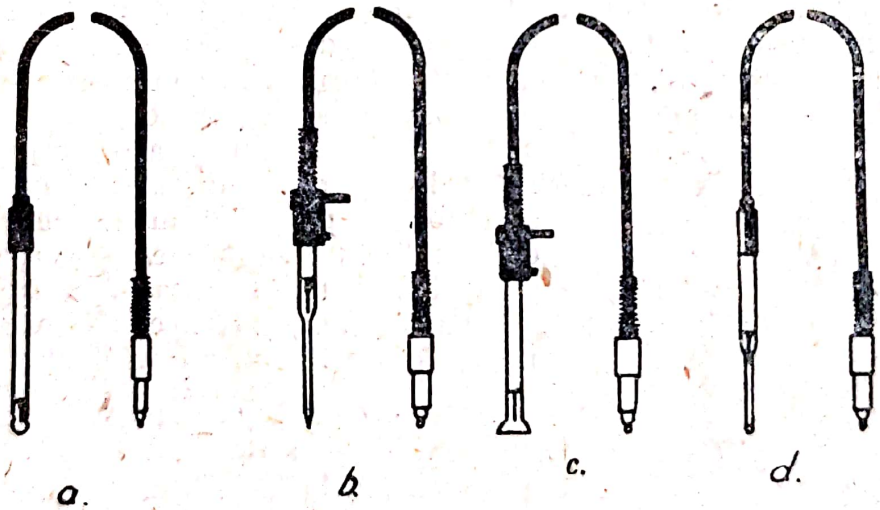


Fig. 99. Diferite tipuri de electrozi de sticlă.

trozi au diferite dimensiuni, adecvate celulelor și scopurilor în care sînt utilizați, diametrul sferei putînd varia de la cîțiva milimetri pînă la 1—2 cm. La măsurare, unii din ei necesită numai cîteva picături de soluție, pe cînd alții, cantități mai mari, fiind folosiți în măsurări industriale.

Electrozii de sticlă în formă de lance au căpătat, de asemenea, o mare răspîndire, avînd o rezistență mecanică mai mare (fig. 99, *b*). Alte forme de electrozi sînt reprezentate în figura 99, *c* și *d*.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimul timp, firmele specializate în fabricarea electrozilor, produc **electrozi de sticlă combinaţi** care au încorporat pe un suport unic şi electrodul de referinţă exterior (de obicei un electrod de calomel-saturat). Un astfel de electrod este arătat în figura 100, *a*. Electrodul de sticlă propriu-zis *1* este introdus într-un dispozitiv de sticlă cu două braţe *4*. Electrodul de calomel *2* este introdus la rîndul său în braţul din dreapta al acestui dispozitiv, în care se află soluţie de KCl saturată *3*. Contactul dintre soluţia KCl şi soluţia de analizat se realizează prin pelicula de

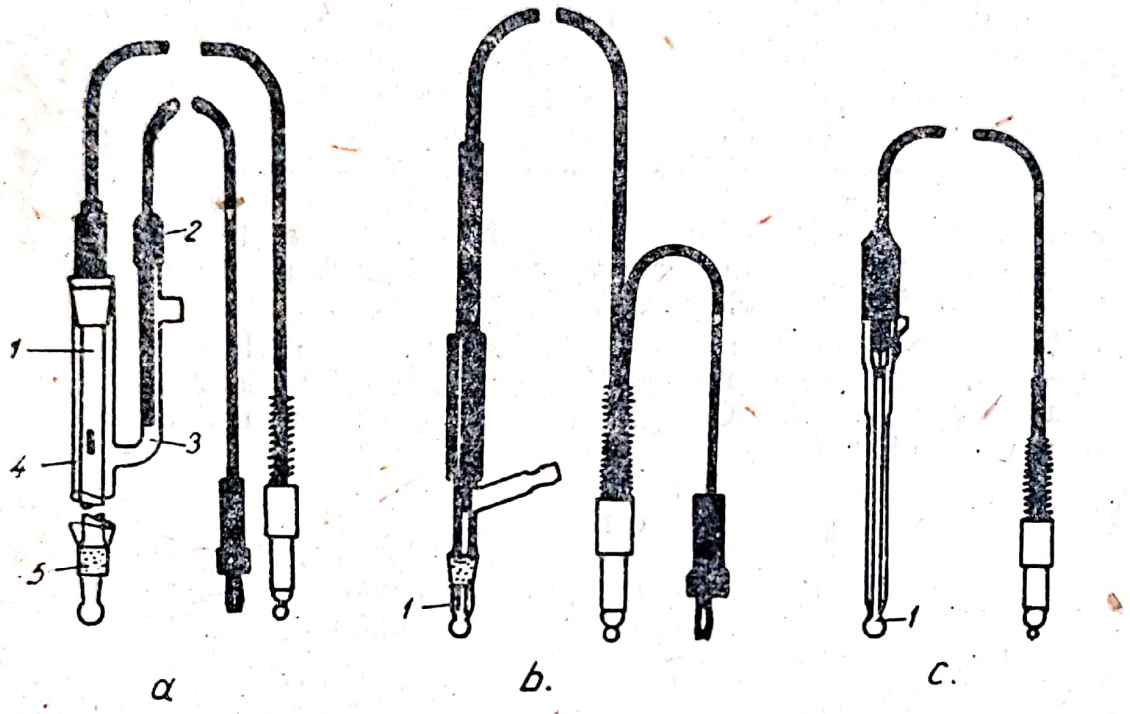


Fig. 100. Diferite tipuri de electrozi de sticlă combinaţi cu electrodul de referinţă.

soluţie de KCl care rămîne pe pereţii şlifului 5, ce închide dispozitivul *4* cu suportul electrodului de sticlă *1*. În mod asemănător sînt construiţi electrozii din figurile 100, *b* şi *c*. În electrozii combinaţi, contactul dintre soluţia de KCl şi soluţia de analizat se realizează printr-un orificiu capilar *1*, practicat în partea inferioară a suportului electrodului de sticlă, deasupra membranei. Cordonul de legătură la *p*H-metru poate fi separat (fig. 100, *a* şi *b*) sau *bifilar, coaxial* (fig. 100, *c*).

Soluţii tampon standard. Pentru etalonarea *p*H-metrelor se întrebuinţează *soluţii tampon* cu *p*H cunoscut, numite şi *standarde* de *p*H. Acestea sînt soluţii de o anumită concentraţie a unei substanţe sau amestec de substanţe care au proprietatea de a imprima soluţiei un *p*H constant.

În tabela 7 sînt date cele mai utilizate soluţii pentru etalonarea *p*H-metrelor indicîndu-se : substanţa conţinută, concentraţia acestora în grame la litru şi *p*H-ul soluţiei la 25 °C.

Standardele de *p*H sînt adesea livrate de firme, odată cu *p*H-metrul, dar ele se pot prepara cu uşurinţă în laborator. Firmele producătoare de chimicale livrează, de asemenea, fiole care conţin cantitatea de substanţă necesară pentru prepararea unui volum dat de soluţie standard sau flacoane cu soluţii gata preparate. Aceste fiole sau flacoane poartă diferite denumiri în funcţie de firma care le produce : fixanal, reanal, analfix etc.

Scanned with OKEN Scanner

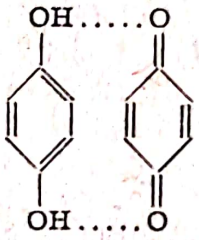
Tabela 7

Standarde de *p*H

Nr. crt.	Soluţie de	Concentraţie g/l	*p*H la 25 °C
1	Tetraoxalat de potasiu	12,61	1,68
2	Tartrat acid de potasiu	soluţie saturată	3,56
3	Ftalat acid de potasiu	10,12	4,01
4	Fosfat monopotasic+ fosfat disodic	3,39 3,53	6,86
5	Borax	3,80	9,18
6	Hidroxid de calciu	soluţie saturată	12,45

Standardele de *p*H se produc şi se livrează şi de atelierul de microproducţie „Etaloane Analitice" din cadrul Catedrei de Chimie Analitică de la Facultatea de Tehnologie Chimică din Bucureşti.

Electrodul de chinhidronă. Electrodul de chinhidronă este alcătuit dintr-o placă sau fir de platină (sau aur), introdus în soluţia de analizat saturată cu chinhidronă. Chinhidrona este un amestec echimolar de chinonă şi hidrochinonă :



Chinhidronă ($H_2Q \cdot Q$)

În prezenţa ionilor de hidrogen, se stabileşte un echilibru redox :

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Q$$

Potenţialul redox, corespunzător acestui echilibru va fi dat de relaţia :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2Q]}{[Q]\,[H^+]^2}$$

Deoarece $[H_2Q] = [Q]$, raportul $\frac{[H_2Q]}{[Q]} = 1$ şi relaţia devine :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2,$$

sau trecînd la logaritmi zecimali pentru 25 °C,

$$E = E^\circ - 0{,}059\ pH \qquad (28)$$

Electrodul de chinhidronă poate fi deci folosit pentru măsurarea *p*H-ului, procedînd după metoda indicată la folosirea în acelaşi scop a electrodului de sticlă.

Cu electrodul de chinhidronă se pot face măsurări precise numai pînă la $pH=8$. La valori de pH mai mari, potențialul electrodului nu mai urmează relația (28) din cauza procesului de disociere al hidrochinonei :

$$H_2Q \longrightarrow 2H^+ + Q^{2-}$$

Alte tipuri de electrozi indicatori. În afara electrozilor indicatori prezentați sînt folosiți tot mai frecvent electrozii cu membrană.

● **Electrozii cu membrană** sînt sisteme electrochimice în care o membrană selectivă separă două soluții de electroliți între care se stabilește o diferență de potențial electric datorită diferenței de concentrație a unui ion comun aflat de cele două părți ale membranei. Menținînd constantă concentrația ionului respectiv de o parte a membranei, potențialul membranei va depinde de concentrația ionului în soluția din cealaltă parte a membranei. Se pot realiza pe această cale, electrozi cu membrană, indicatori a unui număr foarte mare de ioni. Astfel se produc electrozi cu membrană, indicatori de cationi (Ca^{2+}, K^+, Cu^{2+} etc.) și de anioni (CN^-, I^-, S^{2-}, NO_3 etc.).

Construcția electrozilor cu membrană este asemănătoare principial cu aceea a electrozilor de sticlă (care sînt de fapt electrozi cu membrană de sticlă).

În ultimii ani o serie de diverși electrozi de sticlă și electrozi cu membrană pentru diferiți anioni și cationi, sînt fabricați și în țara noastră la atelierul de microproducție al Catedrei de Chimie Analitică a Facultății de Tehnologie Chimică din Cluj-Napoca. Un aport deosebit a fost adus la studiul și realizarea acestor electrozi de colectivul acestei catedre condus de profesorul Candin Liteanu, om de știință emerit.

Electrozii cu membrană sînt folosiți în titrări potențiometrice și în determinări potențiometrice directe, urmînd aceleași principii și tehnici de lucru ca la folosirea electrodului de sticlă în determinările de pH.

2) *Electrozi de referință folosiți în metodele potențiometrice*

Electrodul primar de referință este electrodul standard de hidrogen. Acesta este un electrod de hidrogen în condiții standard, adică lucrează la o presiune a hidrogenului gazos de 1 atm și o activitate a ionilor de hidrogen în soluție egală cu unitatea. Prin convenție, potențialul acestui electrod este egal cu zero. Potențialele standard ale tuturor electrozilor folosiți în măsurările potențiometrice sînt raportate la potențialul electrodului standard de hidrogen.

Datorită unor dificultăți de ordin experimental, în măsurările potențiometrice curente, electrodul standard de hidrogen este înlocuit cu alți electrozi de referință mai ușor de manipulat și a căror potențial a fost determinat, în prealabil, în raport cu electrodul standard de hidrogen. Dintre acești electrozi de referință cei mai utilizați sînt : electrozii de calomel și electrozii de clorură de argint.

● **Electrodul de calomel** este electrodul cel mai folosit în metodele potențiometrice curente. El este alcătuit din mercur metalic în contact cu o pastă de clorură mercuroasă (Hg_2Cl_2) și o soluție de clorură de potasiu. Electrodul de calomel este de fapt un electrod indicator al ionilor de Cl^- și acest lucru se explică în modul următor : potențialul mercuru-

Scanned with OKEN Scanner

lui metalic în raport cu soluția depinde de concentrația ionilor de Hg_2^{2+} din soluție, care provin din calomelul dizolvat :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [Hg_2^{2+}].$$

Concentrația ionilor de mercur $[Hg_2^{2+}]$ depinde însă de concentrația ionilor Cl^- proveniți atît din calomelul dizolvat cît mai ales din clorura de potasiu prezentă în soluție. Această dependență este hotărîtă de faptul că Hg_2Cl_2 este o sare greu solubilă. Produsul de solubilitate al calomelului, K_S, se poate scrie :

$$K_S = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2.$$

Rezultă deci :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_S}{[Cl^-]^2}$$

sau înglobîndu-se termenii constanți E și $\frac{RT}{2F} \ln K_S$ în unul singur, și trecîndu-se la logaritmi zecimali (pentru 25 °C) se obține :

$$E = E^\circ - 0{,}059 \log [Cl^-]$$

Se poate observa, că, deși electrodul este de mercur metalic, el este indicator al ionilor de Cl^- (anionul sării greu solubile a mercurului). Din această cauză, acești electrozi se mai numesc și *electrozi de speța a doua.*

Menținînd fixă concentrația ionilor Cl^-, potențialul electrodului de calomel rămîne constant și poate fi folosit drept electrod de referință. În acest scop, electrodul de calomel se prepară într-un vas de sticlă de forma unui tub și este pus în contact cu soluția din celula potențiometrică cu ajutorul unei punți care conține o soluție de clorură de potasiu de aceeași concentrație ca soluția din electrod. Sînt folosiți electrozi de calomel cu soluții de KCl de concentrații : 0,1 ; 1 ; 3,5 m și saturată. Cel mai mult folosit este electrodul cu soluție saturată de KCl, denumit *electrod saturat de calomel.*

Potențialele electrozilor de calomel cu diferite concentrații de KCl, măsurate în raport cu electrodul standard de hidrogen, sînt date în tabela 8.

Tabela 8

Potențialele electrozilor de calomel cu soluții de KCl de diferite concentrații, la temperatura de 25 °C

Tipul de electrod	Concentrația KCl în mol $^{-1}$			
	0,1	1	3,5	saturată
E în volți	+0,337	+0,284	+0,250	+0,245

Precauții la folosirea electrozilor de calomel. Potențialul electrozilor de calomel rămîne constant timp îndelungat (mai mulți ani) numai dacă acești electrozi nu sînt străbătuți de curenți electrici mari în timpul măsurărilor. Din această cauză, electrozii de calomel nu sînt folosiți decît în măsurări de potențial la curent nul, pe baza metodelor de compensație.

Scanned with OKEN Scanner

La electrozii saturați de calomel s-a observat că densitatea maximă de curent care poate fi admisă în timpul măsurărilor fără ca electrodul să se deterioreze este 15 $\mu A/cm^2$.

Densități mai mari de curent produc polarizarea electrodului și o schimbare a potențialului.

Deoarece potențialul electrozilor de calomel variază cu temperatura, trebuie să se țină seamă la măsurările efectuate la temperaturi diferite de 25 °C. Coeficientul de variație a potențialului cu temperatura este dat, de obicei, în prospectul electrodului sau în cărțile de specialitate. Folosirea electrozilor de calomel nu trebuie să se facă la temperaturi mai mari de 80 °C. Peste această temperatură, electrodul de calomel dă indicații eronate din cauza reacției de dismutație :

$$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg + HgCl_2$$

Este de asemenea indicat ca electrozii de calomel să fie păstrați în poziție verticală, fără să fie supuși la șocuri mecanice puternice.

● **Electrodul de clorură de argint** este un electrod de speța a doua, format dintr-un fir de argint (sau platină pe care s-a depus argint pe cale electrolitică) acoperit cu clorură de argint (sare greu solubilă) și introdus într-o soluție de clorură de potasiu. Deoarece funcționarea are loc pe baza aceluiași principiu ca la electrodul de calomel, potențialul electrodului de clorură de argint este dependent de concentrația ionilor de Cl^- din soluție, respectînd o relație de tipul :

$$E = E° — 0{,}059 \log [Cl^-] \text{ (la 25 °C).}$$

Electrozii de clorură de argint pot fi, de asemenea, preparați cu soluții de KCl de diferite concentrații. Ei sînt însă mult mai puțin folosiți în comparație cu electrozii de calomel.

c. Aparatură

Atît în metodele de titrare potențiometrică cît și în metodele potențiometrice directe, celula electrochimică de lucru este formată dintr-un electrod indicator al ionului care se analizează și un electrod de referință. Deci se măsoară diferența de potențial între electrodul indicator și electrodul de referință. Această măsurare se efectuează întotdeauna la curent nul pentru a se evita declanșarea proceselor de electroliză care pot schimba concentrația în soluție a ionului analizat sau pot altera suprafața electrozilor, deteriorîndu-i.

Diferența de potențial la bornele celor doi electrozi, măsurată în condițiile în care celula nu este străbătută de un curent electric, este egală cu tensiunea electromotoare a celulei electrochimice.

Tensiunea electromotoare se măsoară prin metoda de compensație folosindu-se un compensator cu rezistențe sau potențiometre electronice. Compensatoarele cu rezistențe se folosesc în cazul celulelor cu rezistență electrică mică, iar potențiometrele electronice se pot folosi atît în cazul celulelor cu rezistență mică cît și a celor cu rezistență mare pînă la ordinul de mărime al milioanelor de ohmi.

În laboratoarele de analize curente sînt utilizate aproape exclusiv potențiometrele electronice adaptate direct la scopurile urmărite : determinări analitice directe și titrări potențiometrice. Potențiometrele elec-

Scanned with OKEN Scanner

tronice pot fi adaptate la o metodă sau alta de analiză cu ajutorul unor instalaţii anexă adecvate : celule pentru măsurarea *p*H-ului, celule şi biurete pentru titrarea simplă sau automată etc.

Cele mai frecvente potenţiometre electronice de laborator sînt *p*H-metrele cu ajutorul cărora se determină direct *p*H-ul soluţiilor sau se efectuează titrările *p*H-metrice. Instrumentul de măsură al tuturor *p*H-metrelor de laborator este gradat atît în unităţi de *p*H, cît şi în milivolţi şi deci pot fi folosite pentru orice metodă potenţiometrică de analiză.

Etalonarea *p*H-metrului şi măsurarea *p*H-ului. La măsurarea *p*H-ului trebuie să se ţină seama de următoarele considerente :

— ansamblul *p*H-metru — sistemul de electrozi indică o diferenţă între valoarea *p*H-ului soluţiei tampon etalon şi al soluţiei de măsurat, ambele aflîndu-se la aceeaşi temperatură ;

— precizia cu care *p*H-metrul indică diferenţa celor două valori ale *p*H-ului trebuie să fie verificată prin determinarea în prealabil a *p*H-ului unei a doua soluţii tampon etalon ; se recomandă ca cele două soluţii tampon să fie astfel alese, încît *p*H-ul soluţiei necunoscute să fie cuprins între *p*H-urile acestora ;

— electrodul de sticlă utilizat trebuie ales în funcţie de caracteristicile soluţiei de măsurat, evitînd pe cît posibil erorile pe care le pot da aceşti electrozi în soluţii puternic acide, puternic bazice sau cu tărie ionică mare. Adeseori sînt necesare corecţii adecvate.

La etalonarea *p*H-metrului şi la măsurarea corectă a *p*H-ului sînt necesare următoarele operaţii :

— Se aduce *p*H-metrul în stare de funcţionare, prin conectarea la reţea, şi se aşteaptă cîteva minute, pentru ca aparatul să intre în regim normal de lucru ;

— Se spală celula şi electrozii de trei ori cu apă distilată şi se usucă apoi cu hîrtie de filtru cantitativă sau cu o pînză curată, absorbantă.

— Se introduce în celulă o soluţie tampon etalon cu un *p*H cît mai apropiat atît de valoarea *p*H-ului soluţiei necunoscute de măsurat cît şi de al soluţiei tampon din interiorul electrodului de sticlă. Temperatura acestei soluţii se controlează şi se aduce la valoarea la care se vor efectua măsurările. Abaterile de la temperatura dorită nu trebuie să depăşească ± 1 °C. Se fixează butonul compensatorului de temperatură la valoarea respectivă şi se introduc electrozii în celulă, făcînd totodată legăturile la *p*H-metru ;

— După ce se aşteaptă un timp necesar, pentru ca electrozii să ajungă la temperatura soluţiei tampon din celulă, se aduce *p*H-metrul în stare de măsurare (după indicaţiile din prospect) şi, cu ajutorul butonului de compensare a potenţialului de asimetrie, se aduce acul instrumentului la valoarea corespunzătoare *p*H-ului soluţiei tampon utilizate. Se repetă această operaţie cu noi porţiuni din soluţia tampon, pînă cînd două citiri succesive diferă între ele cu mai puţin decît $\pm 0{,}02$ unităţi de *p*H. Este necesar ca noile volume de soluţie tampon introduse în celulă să fie păstrate la temperatura aleasă pentru măsurările efectuate ;

— Se spală din nou celula şi electrozii de trei ori cu apă distilată, păstrată la aceeaşi temperatură ca mai sus, şi se introduce în celulă o a doua soluţie tampon etalon, diferită de prima, şi se citeşte *p*H-ul indicat în acest caz de acul instrumentului, fără a schimba poziţia butonului de compensare a potenţialului de asimetrie. Se reînnoieşte de cîteva ori soluţia tampon din celulă, pînă cînd două citiri consecutive nu mai diferă

Scanned with OKEN Scanner

între ele cu mai mult decît ±0,02 unităţi de *p*H. Dacă acul galvanometrului nu indică valoarea *p*H-ului celei de-a doua soluţii tampon, acesta este adus la valoarea reală cu ajutorul butonului marcat cu „funcţia de electrod". La aparatele la care nu se poate face această operaţie se consideră suficient de precis cazul în care acul instrumentului se apropie de valoarea *p*H-ului indicat cu o eroare de maximum ±0,04 unităţi de *p*H. În cazul în care se utilizează butonul „funcţia de electrod", pentru o mai mare precizie se recomandă o reetalonare cu prima soluţie tampon. Se înţelege că etalonarea efectuată este valabilă pentru o singură pereche de electrozi sticlă-calomel, care vor fi apoi utilizaţi pentru toate determinările de *p*H ce se pot executa cu aparatul. Etalonarea trebuie repetată la intervale de timp oarecare, mai ales în primele 10—20 de zile de la punerea în funcţiune a electrodului de sticlă ;

— Se spală apoi din nou celula şi electrozii, în modul arătat, se usucă şi în celulă se introduce soluţia care trebuie măsurată, citindu-se valoarea *p*H-ului indicată de instrument.

Dacă măsurile trebuie efectuate în lipsa bioxidului de carbon, prin soluţie se barbotează energic azot sau aer lipsit de bioxid de carbon.

În cazul măsurilor executate la temperaturi mult diferite de temperatura camerei, precizia şi gradul de reproductibilitate vor fi mai mici.

Erori accidentale la măsurarea p*H-ului.* Erorile accidentale care se pot produce de obicei la măsurarea *p*H-ului cu un aparat electronic şi o celulă de *p*H obişnuită, de forma :

electrod de sticlă	soluţie X	KCl (soluţie saturată) Hg_2Cl_2	Hg

pot fi provocate de următoarele cauze :

— electrozii nu sînt bine spălaţi ;

— electrodul de sticlă sau electrodul de calomel sînt deterioraţi ;

— coloana soluţiei de clorură de potasiu din puntea electrodului de calomel este întreruptă sau uscată ;

— soluţia de clorură de potasiu din punte este impurificată cu substanţe străine ;

— rezistenţa prea mare a celulei de *p*H, în raport cu posibilităţile aparatului ;

— soluţii tampon preparate în mod necorespunzător sau impurificate ;

— legături imperfecte ;

— tuburi electronice defecte ; contacte instabile.

4. AMPEROMETRIE

Ansamblul de metode electrochimice de analiză care folosesc măsurile de intensitate a curenţilor de difuziune constituie amperometria. Metodele de analiză pot fi : metode de titrare amperometrică şi metode ampermetrice directe.

Scanned with OKEN Scanner

a. Titrarea amperometrică

Prin titrarea amperometrică se urmărește variația intensității curentului de difuziune datorită transformărilor chimice la adăugarea în volume cunoscute a unei soluții dintr-un reactiv adecvat. Transformarea întregii cantități din specia de analizat poate fi pusă în evidență printr-o schimbare bruscă a variației intensității curentului de difuziune.

Se reconsideră curbele intensitate-potențial din figura 93 trasate pentru titrarea soluției de ioni Hg^{2+} cu acidul etilen-diaminotetracetic (EDTA). Pe această figură, fasciculul de curbe *I—E* permite să se determine valorile intensității curentului la o anumită valoare a potențialului impus, pentru oricare din etapele titrării. Se poate deduce pe această cale alura curbei $I=\varphi(x)$, care reprezintă curba de titrare ampermetrică. Și în cazul titrărilor ampermetrice se poate lucra cu un electrod indicator (polarizat) și un electrod de referință (titrarea amperometrică) sau cu doi electrozi indicatori (titrare biampermetrică).

1) *Titrarea ampermetrică cu un electrod indicator și un electrod de referință*

Se impune o diferență de potențial constantă *E* între cei doi electrozi de lucru ai celulei (electrozii *A* și *C* din celula cu trei electrozi din figura 85) și se măsoară potențialul catodului (electrodul *C*) în raport cu electrodul de referință (electrodul *R*). Se reglează valoarea ΔE în așa fel, încît potențialul catodului să aibă o valoare situată în domeniul palierului corespunzător reducerii ionilor de Hg^{2+} din amoniacatul de mercur $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ existent în soluție. Utilizînd curbele din figura 93 această valoare poate fi fixată, de exemplu, între —0,250 V și —0,300 V. Se trasează pe figură o verticală avînd ca ordonată valoarea aleasă a potențialului impus catodului și se citesc valorile corespunzătoare ale intensității curentului de difuzie în punctele de intersecție a acestei verticale cu curbele *I—E*. Fiecărei curbe *I—E* îi corespunde o valoare a raportului de titrare *x*. Se reprezintă apoi (în dreapta figurii 101). variația intensității curentului de difuziune cu valoarea lui *x*, obținîndu-se astfel curba de titrare amperometrică (curba *1*). Se poate observa că valoarea curentului *I* se micșorează pînă la $x=1$, după care, pentru $x>1$ rămîne constantă. Curba de titrare amperometrică este formată în acest caz din două drepte care se intersectează în punctul $x=1$ care reprezintă de fapt *punctul de echivalență* și deci sfîrșitul titrării.

După cum se vede pe figura 101 se poate realiza o titrare amperometrică și în cazul în care potențialul catodului este fixat la o valoare corespunzătoare celuilalt palier de reducere a ionilor de Hg^{2+} din complexonatul format în urma titrării $[HgY]^{2-}$. Pentru aceasta se impune un potențial cuprins între 0 și —0,05 V, de exemplu —0,025 V și se trasează pe figură o nouă verticală. Se deduce apoi, ca și în cazul precedent, curba de titrare amperometrică, care de data aceasta are o formă diferită (curba 2). Curentul de difuziune crește și înainte și după $x=1$, dar cu pante diferite.

Scanned with OKEN Scanner

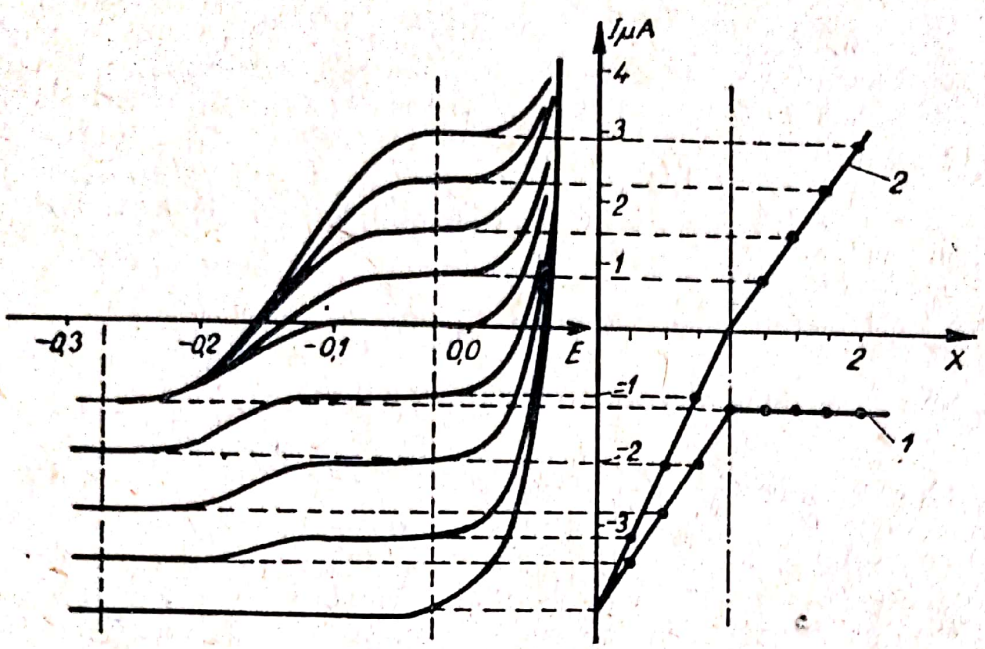


Fig. 101. Curbe de titrare amperometrice :
1 — la un potențial impus în domeniul ionului Hg $(NH_3)_4^{2+}$; 2 — la un potențial impus în domeniul ionului HgY^{2+}.

Curba de titrare este formată tot din două drepte, cu un unghi între ele, mai mare decît în cazul precedent, sau care se intersectează în punctul $x=1$, ce indică punctul de echivalență al titrării.

2) *Titrarea amperometrică cu doi electrozi indicatori*

Dacă cei doi electrozi (A și C) sînt identici din punct de vedere fizic și chimic și străbătuți de același curent, în timpul titrării la ΔE=constant, unul din electrozi va funcționa anod, iar celălalt catod. Electrodului care are rolul de anod îi corespunde jumătatea anodică a fasciculului de curbe I—E (partea de deasupra axei absciselor), iar electrodului care are rol de catod îi va corespunde jumătatea catodică a fasciculului.

Este necesară alegerea valorii ΔE care trebuie impusă între cei doi electrozi, pentru a se obține o curbă de titrare cu o alură care să permită determinarea precisă a punctului de echivalență.

În figura 102 a fost dedusă, pentru exemplul considerat prin procedeul indicat mai sus, curba de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori la o valoare $\Delta E=0{,}050$ V. Această curbă de titrare este formată dintr-un braț drept (pentru soluțiile cu $0<x<1$) și un braț curbat (pentru $x>1$). Cele două brațe ale curbei de titrare se intersectează în punctul $x=1$ care corespunde punctului de echivalență al titrării.

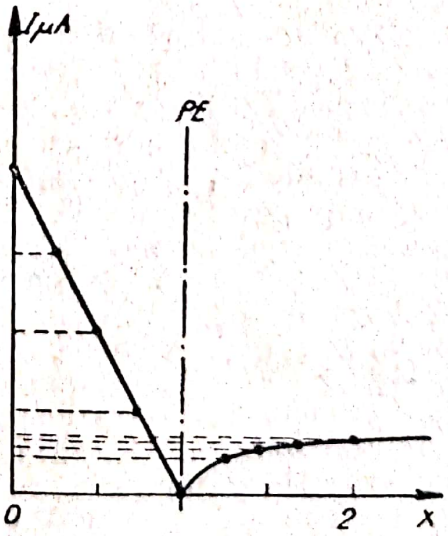


Fig. 102. Curbă de titrare biamperometrică.

b. Metode amperometrice directe. Polarografia

Principiul metodei constă în determinarea concentraţiei speciei electroactive, prin măsurarea intensităţii curentului limită de difuziune.

Într-un regim de difuziune staţionar intensitatea curenului limită de difuziune este proporţională cu concentraţia speciei electroactive care se reduce sau se oxidează pe electrod.
Se poate scrie relaţia :

$$-i_d = K_{Red}\,[\mathrm{Red}]_0, \tag{29}$$

pentru un proces de oxidare sau :

$$I_d = K_{Ox}[\mathrm{Ox}]_0 \tag{30}$$

pentru un proces de reducere.

În aceste relaţii, K_{Red} şi K_{Ox} sînt constantele de difuziune ale reducătorului şi respectiv oxidantului, iar prin indicele „o" se notează concentraţiile speciei electroactive în soluţie. Măsurîndu-se intensitatea curentului limită de difuziune şi cunoscîndu-se constanta de difuziune se poate determina concentraţia speciei electroactive. Metodele amperometrice directe de analiză se cunosc sub denumirea de *metode polarografice.*

1) *Aparatura*

În forma ei clasică, elaborată de Heyrovsky, polarografia foloseşte electrozi picători de mercur. Regimul de difuziune care se stabileşte într-o celulă cu electrod picător de mercur este un regim cvasistaţionar care se realizează datorită formării şi desprinderii picăturii de mercur la intervale constante de timp.

O instalaţie polarografică (fig. 103), cuprinde următoarele părţi componente : sursa S de tensiune constantă, potenţiometrul P, celula polarografică C, electrozii, dispozitivul pentru măsurarea curentului care străbate celula G. Cu ajutorul acestei instalaţii se poate măsura intensitatea curentului de difuziune pentru fiecare tensiune aplicată cu ajutorul potenţiometrului P şi se reprezintă grafic (punct cu punct) curba intensitate-potenţial.

Pentru a scurta timpul de obţinere a curbei intensitate-potenţial, Heyrovsky şi Shakato au construit în 1925 un aparat automat care a fost numit polarograf.

● **Polarograful Heyrovsky** este arătat schematic în figura 104, în care : C este celula polarografică, E — electrodul picător de mercur, A — rezistenţa potenţiometrului aşezat pe un tambur cilindric în formă de spire, G — galvanometrul cu şuntul R, F — tamburul cu hîrtie fotografică, pe care se proiectează imaginea luminoasă a unei oglinzi fixată pe acul galvanometrului G, L — sursa de lumină care trimite o rază luminoasă pe oglinda galvanometrului. Acest polarograf permite o înregistrare directă a curbei intensitate-potenţial pe o hîrtie fotografică. Raza luminoasă a sursei L cade pe oglinda galvanometrului G care îşi schimbă unghiul odată cu acul indicator al instrumentului. În acest fel, raza luminoasă reflectată pe oglindă se deplasează de-a lungul unei fante a tamburului F. În interiorul tamburului F, hîrtia fotografică se află înfăşurată pe un al doilea tambur cilindric, concentric cu cel exterior. Tamburul hîrtiei fotografice este acţionat mecanic într-o mişcare de rotaţie. Această

Scanned with OKEN Scanner

acționare este cuplată cu rotația tamburului potențiometric *A*. În acest fel, prin rotirea tamburului potențiometric, valoarea tensiunii aplicate celor doi electrozi ai celulei variază linear și concomitent, hîrtia fotografică fiind rotită cu o viteză constantă. Variația tensiunii implică o variație a

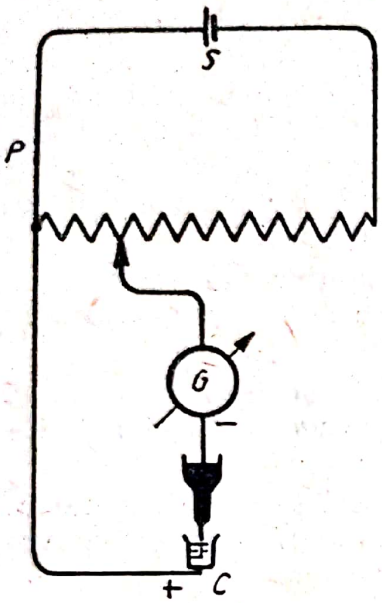


Fig. 103. Schema unei instalații polarografice.

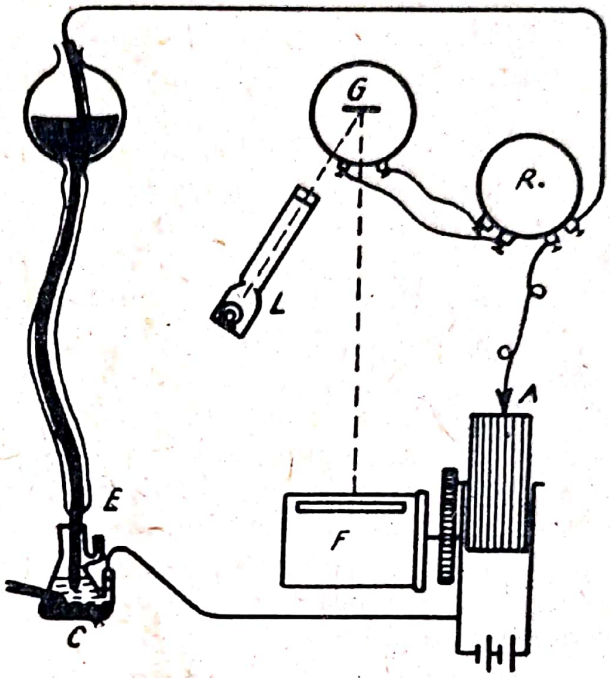


Fig. 104. Schema polarografului Heyrovsky.

curentului care străbate celula polarografică. Intensitatea acestui curent deplasează raza luminoasă de pe oglinda galvanometrului de-a lungul fantei longitudinale a tamburului exterior fix al hîrtiei fotografice. Raza luminoasă punctiformă trasează pe hîrtia fotografică curba intensitate-potențial. Variația potențialului se înregistrează pe direcția de derulare a hîrtiei, iar intensitățile, pe direcția perpendiculară, deci a lățimii hîrtiei. După efectuarea experienței, hîrtia fotografică este developată și fixată obținîndu-se imaginea curbei. Polarografele cu înregistrare fotografică sînt din ce în ce mai puțin folosite pentru efectuarea analizelor de serie.

În ultimii ani sînt fabricate polarografe la care înregistrarea pe hîrtie fotografică este înlocuită cu o înregistrare mecanică directă. La aceste aparate, curentul de intensitate *I* din circuitul polarografic este amplificat și acționează un motor electric care la rîndul său pune în mișcare un dispozitiv de scriere cu peniță, care se deplasează pe distanțe proporționale cu intensitatea curentului *I*.

Hîrtia de înregistrare este derulată cu viteză constantă proporțională cu viteza de variație a potențialului aplicat electrodului picător de mercur.

Electrodul picător de mercur constă dintr-un capilar de sticlă cu diametrul interior de 0,05—0,1 mm, prin care curge mercur metalic dintr-un rezervor, formîndu-se picături care se desprind și cad la intervale egale de timp (între 3 și 6 s). Un astfel de electrod este caracterizat prin doi parametri :

— *viteza de curgere a mercurului m*, care reprezintă cantitatea de mercur în cm^3 ce părăsește capilara în unitatea de timp, mg/s ;

— *timpul de picurare* t_1, care reprezintă timpul scurs între începutul formării picăturii și desprinderea ei de capilară.

Timpul de picurare este invers proporțional cu viteza de curgere.

Electrodul picător de mercur are următoarele caracteristici funcționale :

— Suprafață mică și deci se polarizează ușor, efectele fenomenului de electroliză fiind raportate la o suprafață mică.

— Suprafață reîmprospătată periodic și în consecință fenomenele care au loc pe o picătură nu sînt influențate de fenomenele care au avut loc pe picătura anterioară. Curentul de electroliză va fi deci independent de durata electrolizei pentru $t > t_1$. Pe această cale se asigură așa-zisul regim cvasistaționar de difuziune, care exclude parametrul timp, fără o convecție puternică a soluției ca la regimul staționar.

— Mercurul, indiferent din punct de vedere chimic față de majoritatea substanțelor, realizîndu-se astfel o desfășurare nestînjenită a proceselor de electrod pe suprafața sa.

— Supratensiunea mare a descărcării ionilor de hidrogen pe mercur, care permite explorările în domeniul potențialelor negative fără interferența degajării hidrogenului.

— Oxidarea anodică a mercurului care limitează însă explorările în domeniul potențialelor pozitive, limitînd folosirea acestui electrod pentru procesele de oxidare.

Electrodul auxiliar este un *electrod nepolarizabil*, realizat în mod curent dintr-o pătură de mercur metalic plasată pe fundul celulei polarografice. Suprafața mare a acestui electrod face ca efectele proceselor de electroliză să nu influențeze compoziția soluției la suprafața sa și în consecință să nu se polarizeze.

Din această cauză, potențialul electrodului auxiliar rămîne practic constant în timpul determinării curbei polarografice și deci este posibil ca potențialul electrodului picător de mercur să fie raportat la potențialul electrodului auxiliar. Deoarece însă, potențialul electrodului auxiliar de mercur depinde de natura și concentrația anionilor prezenți în soluția de analizat, putențialul electrodului picător de mercur și deci și poziția curbei polarografice pe axa potențialelor se raportează la potențialul electrodului saturat de calomel. În acest scop, în măsurile de precizie, se folosesc celule polarografice cu trei electrozi, în care eletrodul de referință este un electrod saturat de calomel.

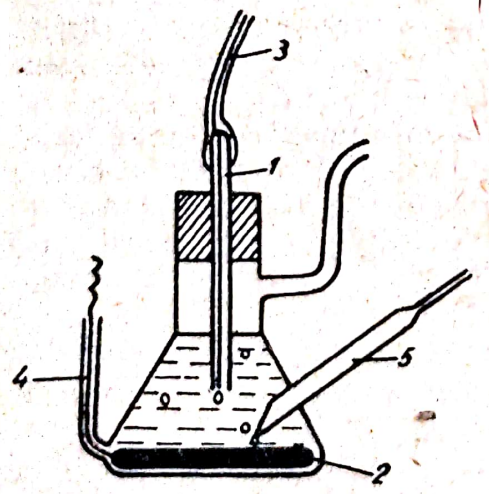


Fig. 105. Celulă polarografică.

● **Celula polarografică.** Principiul de construcție al celulelor polarografice este arătat în figura 105. Electrodul picător de mercur este fixat printr-un dop care închide ermetic celula. Capilara electrodului picător *1* este legată printr-un furtun de cauciuc sau polietilenă *3* la rezervorul de mercur. Pătura de mercur care constituie electrodul auxiliar *2* este în contact cu un fir de platină *4* prin intermediul căreia se

face legătura la sursa de curent. Prin barbotorul 5 se introduce un gaz inert (de obicei azot) care înlătură oxigenul din soluție. Gazul inert este evacuat prin tubul lateral 6. Firmele producătoare, fabrică celule polarografice de forme și mărimi diferite, adaptate unor scopuri practice anumite.

2) *Condițiile experimentale ale determinărilor polarografice*

Relațiile care arată dependența curentului limită de difuziune de concentrația speciei electroactive care se dozează, conțin constanta de difuziune K. În condițiile regimului cvasistaționar realizat cu ajutorul unui electrod picător de mercur, valoarea constantei de difuziune depinde de o serie de factori experimentali. Studiind dependența curentului limită de difuziune de acești factori, Ilkovič a stabilit următoarea experesie :

$$I_d = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \tag{31}$$

în care :

n este numărul de electroni ;
D — coeficientul de difuziune al speciei electroactive ;
m — viteza de curgere exprimată, în mg/s ;
t — timpul de la începutul formării picăturii exprimat în secunde ;
C — concentrația speciei electroactive care se reduce sau se oxidează exprimată în milimoli.

Curentul I_d este exprimat prin relația (31) în μA.

În instalațiile polarografice se folosesc galvanometre sau înregistratoare cu un dispozitiv de amortizare a oscilațiilor, astfel încît se înregistrează doar oscilații mici în jurul curentului mediu.

$$\bar{I}_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} C. \tag{32}$$

În polarografia analitică, se folosește $\bar{I}_d$ și nu I_d care este greu de determinat cu precizie. Relația 32 se numește *ecuația lui Ilcovič*. În această ecuație, termenii 607 n și $D^{1/2}$ sînt caracteristici procesului de difuziune, produsul lor fiind denumit *constanta curentului de difuziune* și se notează cu I,

$$I = 607\, n\, D^{1/2}$$

iar termenii $m^{2/3}$ și t_1 depind de caracteristicile capilarei electrodului picător, produsul acestor termeni fiind denumit *constanta capilară*, care se notează cu k,

$$k = m^{2/3} \cdot t_1^{1/6}.$$

Ecuația lui Ilcovič se mai poate scrie deci în forma :

$$\bar{I}_d = k \cdot I \cdot C.$$

Deoarece viteza de curgere m variază proporțional cu înălțimea coloanei de mercur h, iar timpul de picurare este invers proporțional cu h :

$$k = k' \frac{h^{2/3}}{h^{1/6}} = k' h^{1/2}.$$

Valoarea curentului limită de difuziune depinde deci de înălțimea coloanei de mercur a electrodului.

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de proporţionalitate k' depinde de raza capilarei electrodului prin intermediul vitezei de curgere m, care se exprimă prin :

$$m = \frac{2\pi r\sigma}{t_1 \cdot g},$$

în care r este raza capilarei, σ tensiunea superficială a mercurului, iar g este greutatea unei picături de mercur. Curentul limită de difuziune este deci proporţional cu $r^{2/3}$.

Rezultă că într-o serie de măsurări polarografice, pentru a se obţine o reproductibilitate a valorii curentului limită de difuziune trebuie să se folosească aceeaşi capilară şi aceeaşi înălţime a coloanei de mercur a electrodului.

Temperatura are, de asemenea, un rol important în măsurările polarografice influenţînd valorile coeficientului de difuziune D, ale vitezei de curgere m şi ale timpului de picurare t_1 din ecuaţia lui Ilkovič. O variaţie de 1 °C a temperaturii conduce la o variaţie egală cu aproximativ 2% a curentului limită de difuziune. Determinările polarografice de precizie (eroare mai mică de 1%) implică o termostatare a celulei polarografice la o temperatură fixă menţinută cu o precizie de cel puţin ±0,5 °C.

3) *Determinări cantitative prin metoda polarografică*

Impunînd condiţiile experimentale care asigură rămînerea la o valoare constantă a celor două constante, şi anume : constanta capilară k şi constanta curentului de difuziune I, curentul mediu limită de difuziune I_d este proporţional cu concentraţia C a speciei electroactive. Măsurîndu-se deci curentul I_d pentru diferite concentraţii C, folosindu-se aceeaşi capilară şi o aceiaşi înălţime a coloanei de mercur a electrodului şi efectuîndu-se aceste măsurări la temperatură constantă, se poate trasa o curbă de etalonare I_d—C. Măsurîndu-se apoi valoarea I_d pentru o concentraţie necunoscută (în aceleaşi condiţii experimentale) a speciei electroactive, această concentraţie se poate deduce pe curba de etalonare.

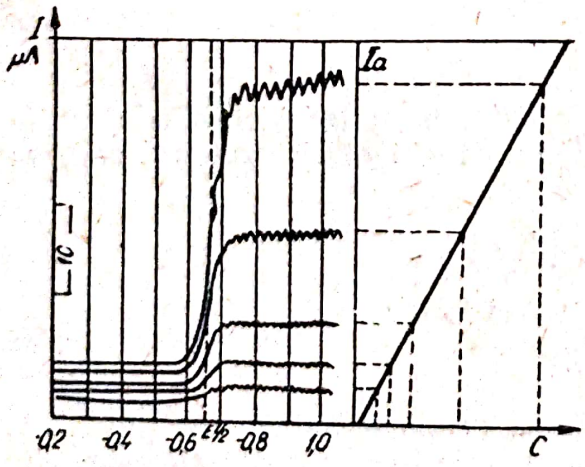


Fig. 106. Curbe de etalonare I_d—C, pentru determinarea polarografică a cadmiului.

În figura 106 sînt reprezentate curbele polarografice necesare trasării curbei de etalonare pentru determinarea polarografică a cadmiului. În partea dreaptă a figurii este reprezentată curba de etalonare.

Maximele polarografice. În practică se observă adesea că pe curba polarografică apar maxime situate pe intervale de potenţial mai mari sau mai mici. Prezenţa acestor maxime care schimbă alura obişnuită a curbei polarografice, produce dificultăţi în determinarea valorii corecte a curentului limită de difuziune.

Scanned with OKEN Scanner

Nu se cunosc încă cu precizie cauzele apariției maximelor polarografice. Creșterea curentului de difuziune nu se poate explica decît prin aceea că la un moment dat, specia electroactivă ajunge la suprafața electrodului și pe altă cale decît prin difuziune. Deci, există fenomene care se produc la suprafața picăturii de mercur ; ele se produc datorită mișcării mercurului în picătură care produce curenți de deplasare a soluției în zona imediat apropiată acesteia.

S-a observat că maximele care apar pe curbele polarografice pot fi suprimate dacă se adaugă în soluția de analizat o substanță tensioactivă sau coloidală care absorbindu-se pe suprafața picăturii de mercur frînează mișcarea acesteia.

Pentru suprimarea maximelor polarografice se întrebuințează substanțe, ca gelatină, fuxină, roșu de metil, tiloză etc.

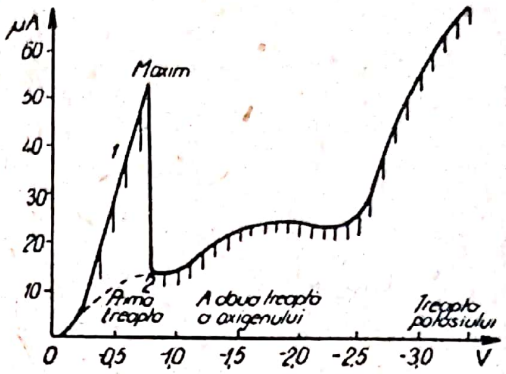


Fig. 107. Polarograma soluției de KCl în prezența oxigenului dizolvat în soluție :
1 — fără gelatină; 2 — cu gelatină.

În figura 107 este redată curba polarografică care se obține pentru o soluție de KCl (10^{-3} mol/l) în prezența oxigenului dizolvat în soluție. Se poate observa (curba *1*) că în domeniul de potențiale corespunzător primei trepte de reducere a oxigenului :

$$O_2 + 2\,HOH + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2 + 2\,HO^-$$

apare un maxim foarte pronunțat la aproximativ —0,8 V, după care curba revine la valorile normale ale curentului de difuziune. A doua treaptă corespunde reducerii apei oxigenate formate :

$$H_2O_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,HO^-,$$

iar ultima se datorește reducerii ionilor de potasiu :

$$K^+ + e^- \longrightarrow K$$

Dacă se adaugă soluției de KCl o picătură dintr-o soluție 0,01% de gelatină sau fuxină, maximul dispare și în regiunea respectivă, se obține alura normală a curbei polarografice corespunzătoare reducerii oxigenului cu formare de apă oxigenată (curba *2*).

● **Determinarea cuprului și a zincului din alamă.** O probă de circa 0,2 g, de exemplu 1,1690 g alamă, se dizolvă în 2 cm^3 acid azotic concentrat, se evaporă la nișă, pentru a se îndepărta oxizii de azot (NO și NO_2) și se diluează apoi într-un balon cotat pînă la 250 cm^3 cu apă distilată. Paralel, se dizolvă în mod analog probe separate de cupru pur și zinc pur (de exemplu 0,1585 g cupru și 0,1695 g zinc), pentru prepararea soluțiilor de etalonare.

Pentru prepararea soluțiilor de analizat se folosește o soluție de lucru obținută din cîte 500 cm^3 soluție de NH_3 (2 moli/l) și respectiv NH_4Cl (2 moli/l) la care se mai adaugă 25 cm^3 soluție de 0,5% gelatină (pentru suprimarea maximelor) și 10 cm^3 soluție proaspătă de Na_2SO_3 (pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat).

Scanned with OKEN Scanner

La 2,5 cm³ soluție de alamă care se analizează se adaugă 5 cm³ soluție de lucru și se trasează polarograma. Pentru a putea calcula conținutul în cupru și zinc al alamei, este necesar să se traseze în prealabil curbele de etalonare pentru cele două elemente. Pentru aceasta se determină curbele polarografice, pentru soluții de cupru și zinc preparate în mod analog. Pe aceste curbe se determină valorile curenților limită de difuziune pentru diferite concentrații și se trasează apoi curbele de etalonare.

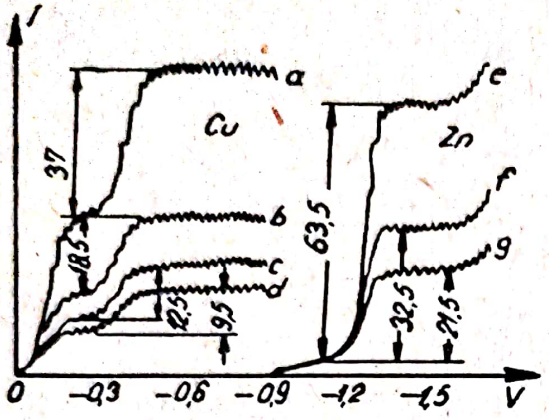


Fig. 108. Polarogramele cuprului și zincului.

În figura 108 sînt redate curbele polarografice pentru cupru și zinc, obținute după cum urmează :

— Se amestecă 2,5 cm³ soluție etalon de cupru cu 5 cm³ soluție de lucru și se înregistrează curba polarografică *I—E* (curba *a*). În soluția amoniacală, cuprul se reduce în două trepte. Se consideră treapta a doua mai bine formată.

— Se diluează apoi 2,5 cm³ din această soluție cu un volum egal de apă, se amestecă cu 5 cm³ soluție de lucru și se înregistrează curba polarografică *b*. Se continuă apoi în același mod, obținîndu-se curbele *c* și *d*.

— În mod analog se procedează cu soluția etalon de zinc și se obțin curbele *e*, *f*, *g*.

— Intensitățile curenților limită de difuziune, exprimate prin înălțimea în milimetri a curbelor polarografice, sînt respectiv :

pentru Cu : 37,0 ; 18,5 ; 12,5 ; 9,5 ;

pentru Zn : 63,5 ; 32,5 ; 21,5.

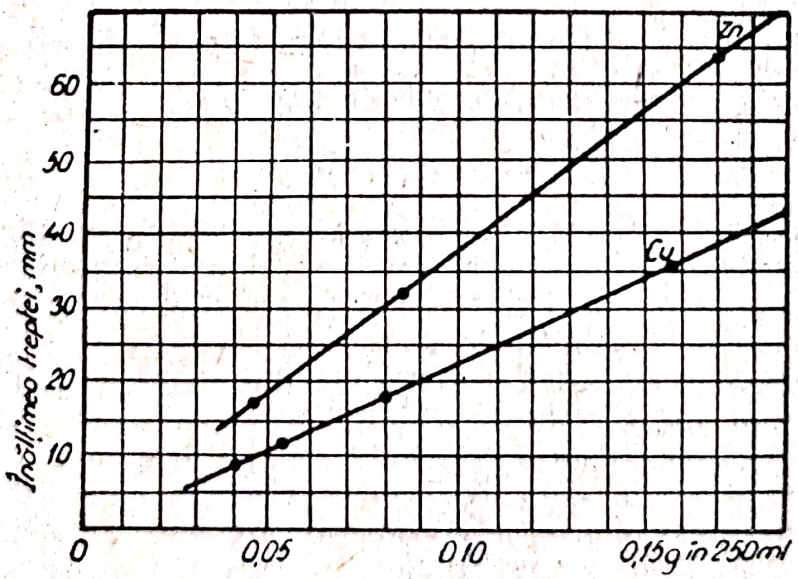


Fig. 109. Curbe de etalonare pentru Cu și Zn.

— Se reprezintă aceste rezultate în funcție de cantitatea de cupru sau zinc în soluțiile folosite, folosind o hîrtie milimetrică. Se obțin curbele de etalonare din figura 109.

— Se determină înălțimea treptei de reducere a cuprului (în cazul considerat : 25 mm) și a zincului (21,2 mm) din curba polarografică a ala-

mei analizate (fig. 110). Aceste înălţimi corespund pe curbele de etalonare (fig. 109) la cantităţile de 0,110 g Cu şi respectiv 0,056 g Zn. Deoarece cantitatea de alamă luată în analiză a fost de 0,1690 g, se poate calcula conţinutul acestei alame în cupru şi zinc :

$$\frac{0{,}110}{0{,}1690} \times 100 = 65{,}1\ \%\ \text{Cu}$$

$$\frac{0{,}056}{0{,}1690} \times 100 = 33{,}1\ \%\ \text{Zn}.$$

În mod analog, se pot determina cantitativ diferiţi ioni şi substanţe neionice, precum şi amestecurile acestora.

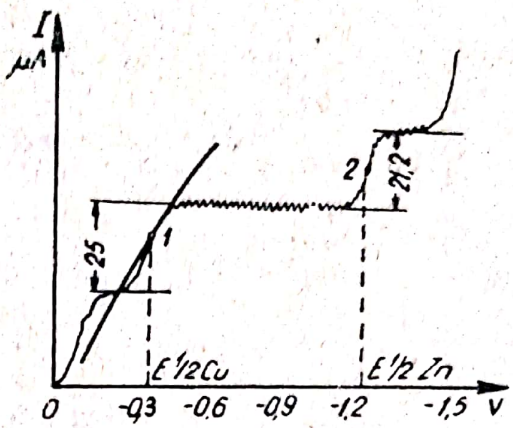


Fig. 110. Polarogramarea unei soluţii de alamă :
1 — unda cuprului; 2 — unda zincului.

● **Citirea polarogramelor.** Pe o polarogramă se citesc două mărimi caracteristice : curentul limită de difuziune, I_d şi *potenţialul de semiundă*.

Curentul limită de difuziune I_d se determină pe polarogramă, prin măsurarea înălţimii undei polarografice. În acest scop se duc tangente la porţiunile orizontale ale curbei polarografice (ca în fig. 109) şi se măsoară distanţa dintre acestea, care se exprimă în cm sau în μA. La exprimarea în μA se ţine seama de sensibilitatea înregistratorului (μA/mm) şi de poziţia reductorului de sensibilitate al polarografului. Curentul limită de difuziune, fiind proporţional cu concentraţia substanţei electroactive care se analizează, constituie caracteristica cantitativă pe care se bazează analiza polarografică cantitativă.

Potenţialul de semiundă, $E_{1/2}$ se determină, de asemenea, pe polarogramă. În acest scop, se trasează o tangentă la curba intensitate-potenţial în punctul de inflexiune al acesteia şi se măsoară jumătatea segmentului de dreaptă al acestei tangente cuprins între punctele de intersecţie cu tangentele porţiunilor orizontale (palierul de început al polarogramei şi palierul de difuziune). Abscisa punctului care marchează jumătatea acestui segment reprezintă potenţialul de semiundă care este exprimat în V. Valoarea potenţialului de semiundă $E_{1/2}$ este raportată la potenţialul electrodului de calomel saturat. Deoarece $E_{1/2}$ este o mărime caracteristică a substanţei care se reduce sau se oxidează pe electrodul picător de mercur, ea va permite identificarea substanţei electroactive. Deci polarografia permite efectuarea analizei calitative.

4) *Operaţii auxiliare în polarografie*

În polarografie se mai efectuează şi operaţii auxiliare ca : purificarea mercurului metalic, păstrarea şi manipularea lui.

Purificarea mercurului metalic. Pentru a obţine date reproductibile cu electrodul picător, este necesară o purificare prealabilă a mercurului. De asemenea, datorită preţului mare al mercurului, după folosirea sa în determinările polarografice, acesta se purifică şi se refoloseşte de mai multe ori. În acest scop, înainte de fiecare folosire, mercurul metalic se purifică după indicaţiile următoare. Mercurul metalic este supus mai întîi unei electrolize, fiind folosit ca anod într-o soluţie 2% de acid azotic p.a., la o densitate de curent anodic de 0,005 A/dm². În timpul electrolizei, care

durează 30 de ore, atît soluţia cît şi mercurul trebuie agitate continuu. În această operaţie, impurităţile formate din diferite metale se dizolvă trecînd în soluţie şi se depun pe catod (alcătuit tot din mercur metalic).

Apoi, mercurul se spală prin trecerea lui, sub formă de ploaie fină, printr-un tub de sticlă *1*, (fig. 111) lung de 1—1,5 m, conţinînd o soluţie de HNO_3 10% şi $Hg_2(NO_3)_2$ în apă distilată.

Mercurul se introduce în pîlnia *2*, legată cu un tub de sticlă efilat, cu ajutorul unui tub de cauciuc sau de polietilenă, care se poate închide cu clema *3*. Prin tubul de sticlă *4*, legat de tubul *1*, printr-un tub de polietilenă *5*, se scurge mercurul purificat, în vasul *6*. Instalaţia se pune în funcţiune în modul următor. Se introduce mercurul, purificat prin electroliză, în tubul *1*, pînă la o înălţime de 2—3 cm. Se ridică tubul *4* cu cîţiva centimetri deasupra acestui nivel şi se umple tubul *1* cu soluţia de acid azotic şi azotat de mercur ; se fixează pe stativ pîlnia *2*, astfel încît tubul efilat să pătrundă în soluţie, şi apoi se reglează înălţimea tubului *4* astfel, încît mercurul din tubul *1* să aibă o înălţime cît mai mică, excesul scurgîndu-se în vasul *6*. Dacă prin această operaţie nivelul lichidului din tubul *1* coboară sub vîrful tubului efilat al pîlniei cu mercur, se mai adaugă soluţie în tubul *1*, pînă la nivelul anterior. Se deschide apoi clema *3* şi mercurul începe să curgă prin soluţie într-o ploaie fină, adunîndu-se în partea inferioară a tubului *1*, de unde se scurge continuu în vasul *6*.

Trecerea mercurului prin această instalaţie se face de 3—4 ori, înlocuindu-se soluţia de spălare din tubul *1* la fiecare două treceri. În final se efectuează trei treceri ale mercurului prin apă distilată, utilizînd aceeaşi instalaţie.

După spălare cu apă distilată, mercurul se usucă în vasul *4*, absorbind resturile de apă cu hîrtie de filtru cantitativă.

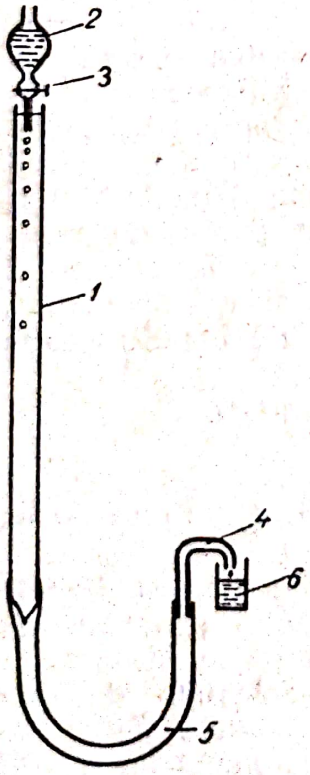


Fig. 111. Instalaţie pentru spălarea mercurului.

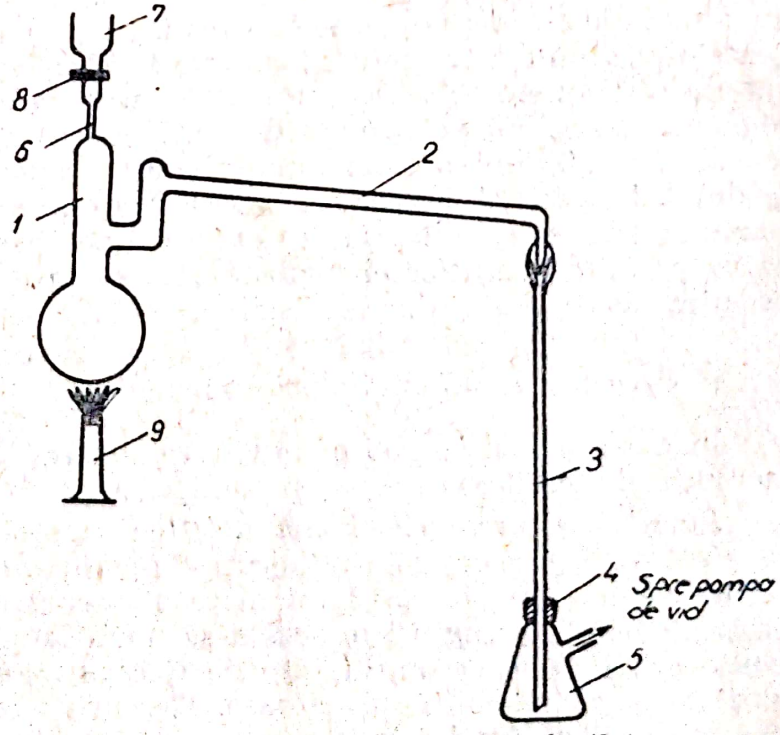


Fig. 112. Aparat pentru distilat mercur.

Scanned with OKEN Scanner

După spălare şi uscare, mercurul se distilă de două ori la o presiune joasă (circa 30 mm Hg).

● **Aparatul pentru distilarea mercurului** (fig. 112) este constituit dintr-un balon Claisen *1* de 250 sau de 500 cm^3, prevăzut cu un refrigerent de aer *2*, legat cu un tub barometric *3*, al cărui capăt inferior, tăiat oblic, pătrunde pînă la fundul vasului *5*, prin dopul de cauciuc *4*. În vasul *5* trebuie să se introducă, în prealabil, o cantitate suficientă de mercur pur, astfel încît, după aspirarea mercurului în tubul barometric, capătul inferior al acestuia să rămînă complet în mercur. Prin tubul *6* al balonului Claisen se introduce mercurul din pîlnia *7* şi apoi se strînge clema *8*, pentru a închide complet comunicaţia cu atmosfera. În aparat se face vid de 30—50 mm Hg, cu ajutorul unei pompe de vid, şi se aprinde becul de gaz *9*, la început cu o flacără mică, după care aceasta se măreşte treptat. După începerea distilării se opreşte pompa de vid şi se lasă ca aerul să intre încet în vasul *5*. În acest moment, mercurul din vasul *5* se ridică în tubul barometric *3*, indicînd vidul din aparat. Flacăra becului trebuie să fie astfel reglată, încît zona de condensare a mercurului în refrigerent să nu depăşească 3/4 din lungimea acestuia. Dacă nu se dispune de mercur purificat pentru umplerea iniţială a tubului barometric se lasă ca aparatul să distile, sub acţiunea pompei de vid, pînă cînd se adună în vasul *5* mercur suficient, iar apoi se opreşte pompa.

● **Aparatul pentru distilarea mercurului,** reprezentat în figura 113, este format din rezervorul de mercur *1*, legat prin tubul de cauciuc sau de polietilenă *2* cu balonul *3*, care se umple cu mercur din vasul *1*, pînă la 0,5 cm sub capătul tubului *4*. Tubul de sticlă *4* se lărgeşte foarte mult în partea inferioară, formînd balonul *5*, care are şi rolul de refrigerent. Din vasul *5*, mercurul se scurge în capilara *6*, şi, mai departe, în vasul *7*. Iniţial, în aparat se face vid de 30—50 mm Hg, cu ajutorul unei pompe de vid. Mercurul se încălzeşte cu becul de gaz *8*, aşezat sub balonul *3*, aşa cum se vede din figură.

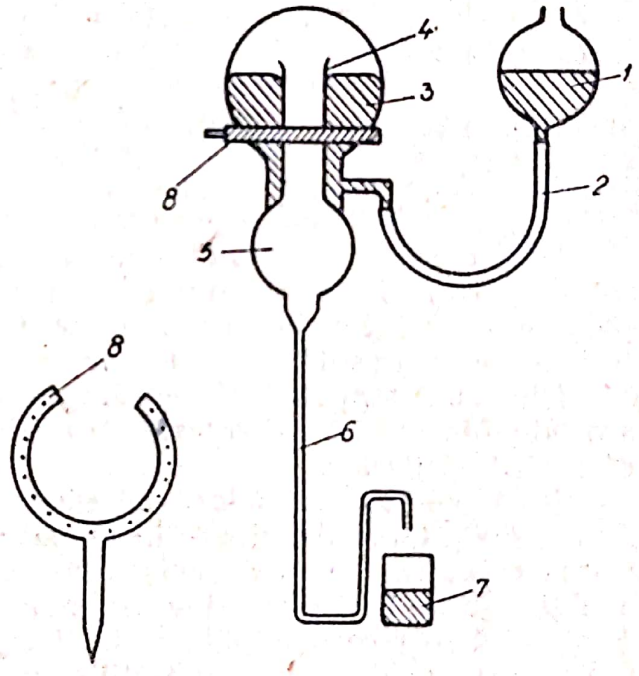


Fig. 113. Aparat pentru distilat mercur.

După distilare, suprafaţa mercurului trebuie să fie perfect lucioasă. Toate operaţiile de purificare a mercurului se fac deasupra unei tăvi de material plastic sau de metal smălţuit, cu dimensiuni de 30/40 cm, pentru a evita răspîndirea mercurului în laborator, a picăturilor de mercur căzute accidental.

Păstrarea şi manipularea mercurului. După purificare, mercurul metalic se păstrează în flacoane de polietilenă sau de porţelan îmbrăcate în pînză cauciucată. Flacoanele cu mercur sînt închise cu dopuri de polietilenă şi sînt păstrate în locuri uscate şi ferite de temperaturi excesive.

Scanned with OKEN Scanner

Suprafaţa mercurului metalic se acoperă, în scurt timp după distilare, cu un strat subţire de oxizi de culoare cenuşie care devine apoi brună. Aceşti oxizi pot ajunge în celula polarografică odată cu introducerea mercurului care constituie electrodul auxiliar sau pot înfunda capilara electrodului picător. Pentru a evita acest inconvenient, este practic ca flaconul din care se consumă mercur să fie prevăzut cu un dop străbătut de un tub de sticlă efilat la capătul exterior. Prin răsturnarea flaconului, oxizii, care sînt mai uşori decît mercurul se ridică spre fundul flaconului, iar prin tubul efilat se scurge mercur pur.

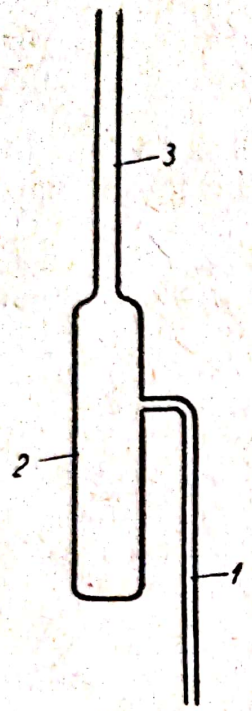


Fig. 114. Pipetă pentru colectarea mercurului.

Deoarece vaporii de mercur sînt foarte toxici, trebuie luate toate precauţiile ca acesta să nu se risipească pe masa sau pe duşumeaua laboratorului. În acest scop, toate manipulările flaconului de mercur şi a celulei polarografice se fac deasupra unei tăvi de protecţie din material plastic sau din metal smălţuit (de exemplu o tavă de dimensiuni mari folosită la developare). Mercurul care în mod accidental s-a răspîndit în cuva de protecţie este adunat şi introdus în flaconul cu mercur impurificat.

Mercurul răspîndit în tava de protecţie sau pe masa laboratorului se adună cu ajutorul unei pipete special construită aşa cum se arată în figura 114. Mercurul este supt prin tubul subţire *1* şi se adună în rezervorul *2*. Golirea pipetei se face prin răsturnarea sa cînd mercurul se scurge prin tubul *3* în flaconul cu mercur impurificat. Sugerea mercurului în pipetă se face legînd tubul *3* al acesteia la o trompă de vid.

Dacă mercurul răspîndit accidental pe masa sau duşumeaua laboratorului a pătruns în locuri de unde nu poate fi colectat cu pipeta, se presară pulbere de sulf şi se lasă un timp mai îndelungat (cîteva zile) cînd are loc transformarea în sulfură de mercur nevolatilă.

Din cauza toxicităţii mercurului, polarografele se instalează în camere speciale, bine aerisite şi în care nu se lucrează decît timpul strict necesar efectuării analizelor.

Dacă polarograful folosit înregistrează curba polarografică pe hîrtie fotosensibilă (procedeu din ce în ce mai puţin folosit şi înlocuit cu înregistrarea mecanică pe hîrtie obişnuită), camera polarografului trebuie să aibă şi o a doua încăpăre special amenajată — cameră fotografică. În camera fotografică se face manipularea hîrtiei fotosensibile, developarea şi fixarea polarogramelor, după indicaţiile cuprinse în fişa însoţitoare a sulului de hîrtie fotosensibilă.

5. CONDUCTOMETRIE

Conductometria cuprinde metodele electrochimice de analiză bazate pe determinarea conductibilităţii soluţiilor.

Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi se datoreşte deplasării sarcinilor electrice (ionilor) sub influenţa unui gradient de potenţial realizat cu ajutorul a doi electrozi.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră un strat de soluție de electrolit de lungime l și secțiune A, aflat între cei doi electrozi, conductibilitatea electrică se poate defini ca inversul rezistenței sale electrice :

$$R = \rho \frac{l}{A},$$

deci

$$R^{-1} = \varkappa \frac{A}{l}. \tag{33}$$

Dacă l este egal cu 1 cm, iar A egal cu 1 cm^2, rezistența R este egală cu ρ și se numește *rezistență specifică*, iar $\varkappa = \rho^{-1}$ este *conductibilitatea specifică* sau *conductivitatea electrolitului*. Conductibilitatea specifică se exprimă în ohm^{-1}·cm^{-1} și depinde de natura electrolitului și de concentrația sa în soluție.

În metodele de analiză se utilizează de preferință noțiunea de *conductibilitate echivalentă*, care este conductibilitatea specifică a unei soluții ipotetice care conține un echivalent-gram de electrolit la un cm^3 de soluție. Notînd cu Λ această mărime, se poate scrie :

$$\Lambda = 1\,000 \frac{\varkappa}{C}, \tag{34}$$

în care C reprezintă concentrația exprimată în echivalenți-gram/1 000 cm^3. Deoarece $\frac{1}{C} = V$ (diluția), relația (34) devine :

$$\Lambda = 1\,000\, \varkappa V.$$

Conductibilitatea echivalentă Λ, se exprimă deci în : ohm^{-1}·cm^2·val^{-1}. Din relațiile 33 și 34 se obține :

$$R^{-1} = \frac{\Lambda \cdot A \cdot C}{1\,000\, l}, \tag{34'}$$

Pentru fiecare celulă cu care se măsoară conductibilitatea soluțiilor, raportul l/A este o constantă, denumindu-se chiar *constanta celulei* și se notează cu Q. Din relația 34′ se poate scrie deci :

$$Q = \varkappa R = \frac{\Lambda \cdot C \cdot R}{1\,000} \tag{35}$$

sau

$$\Lambda = \frac{1\,000 \cdot Q}{C \cdot R}.$$

În practică, determinîndu-se rezistența R a unei soluții de electrolit cu rezistență specifică cunoscută (de exemplu KCl), cu ajutorul unei celule oarecare, se determină constanta celulei, Q, folosind relația 35.

Pentru electroliții tari, conductibilitatea echivalentă variază cu concentrația electrolitului conform *ecuației lui Kohlrausch ;*

$$\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{C}, \tag{36}$$

în care Λ_0 este *conductibilitatea echivalentă la diluție infinită*, iar k o constantă caracteristică.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru electroliții slabi, corelația dintre conductibilitatea echivalentă și concentrația electrolitului este dată de *legea lui Ostwald :*

$$\frac{\Lambda^2 C}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} = K, \tag{37}$$

în care K este constanta de disociere a electrolitului slab considerat.

Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită pentru un electrolit este egală cu suma conductibilităților echivalente la diluție infinită ale ionilor :

$$\Lambda_0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_-. \tag{38}$$

Deoarece, însă $\lambda^0 = F \cdot U^0$, relația (38) devine :

$$\Lambda_0 = F (U^0_+ + U^0_-) \tag{39}$$

în care U^0_+ și U^0_- sînt *mobilitățile relative ale ionilor* la diluție infinită.

Relația 38 sau 39 reprezintă *legea migrării independente a lui Kohlrausch*, care arată contribuția independentă a fiecărui ion la conductibilitatea soluției de electrolit.

Pentru cazul general, se poate scrie :

$$\Lambda_0 = \sum_{(i)} \lambda^0_i \tag{40}$$

sau ținînd seama de legea lui Kohlrausch :

$$\Lambda = \sum_{(i)} \lambda_i,$$

în care Λ și λ sînt conductibilitatea echivalentă a electrolitului și respectiv conductibilitatea echivalentă a ionului la concentrații mai mari decît cea corespunzătoare diluției infinite.

Ținînd seama de relația 35, relația 40 devine :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1\,000\,Q} \sum C_i \lambda_i. \tag{41}$$

În concluzie există o dependență lineară între concentrația unui ion din soluție și contribuția acestui ion la conductibilitatea totală (R^{-1}) a soluției.

Pe această constatare se bazează metodele de *titrare conductometrică.*

a. Măsurarea conductibilității soluțiilor

Principial, conductibilitatea soluțiilor se determină prin aplicarea tensiunii constante la doi electrozi de platină introduși în soluție și măsurarea curentului constant care trece prin soluție.

Rezistența, respectiv conductibilitatea porțiunii de soluție aflată între cei doi electrozi se calculează apoi cu ajutorul *legii lui Ohm* $\left(R = \frac{E}{I}\right)$.

Efectele chimice ale trecerii curentului prin soluție trebuie să fie suprimate, lucru realizat cu ajutorul unui curent alternativ.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența, respectiv conductibilitatea soluțiilor, se determină experimental cu ajutorul punților Wheatstone.

● *Celulele conductometrice.* Pentru măsurarea conductibilității soluțiilor se folosesc vase din sticlă (Pyrex) numite *celule conductometrice.* Acestea sînt de diferite tipuri și dimensiuni ce depind de specificul măsurărilor. Două din tipurile de celule conductometrice mai frecvent folosite sînt arătate în figura 115. Electrozii celulelor sînt executați din placă de platină cu suprafața de cîțiva cm^2.

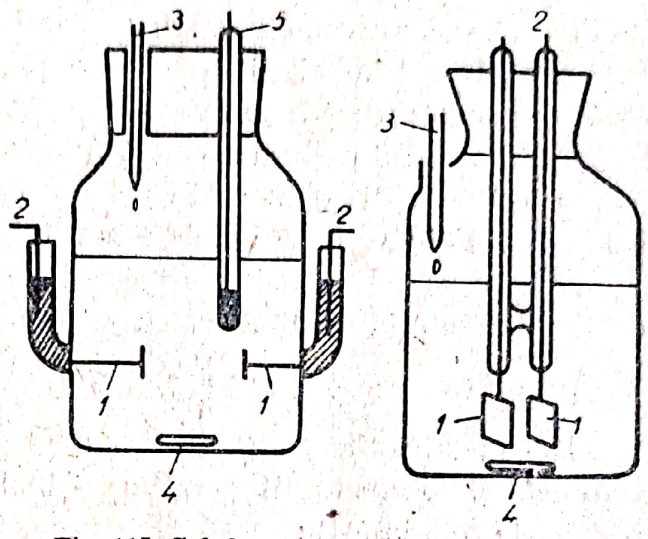


Fig. 115. Celule conductometrice de titrare :
1 — electrozi de platină; *2* — contacte electrice; *3* — vîrful lunetei de titrare; *4* — agitator magnetic; *5* — termometru.

b. Titrarea conductometrică

Relația lineară dintre concentrația unui ion în soluție și contribuția acestui ion la conductibilitatea totală a soluției (relația 41) permite urmărirea reacțiilor chimice prin măsurarea condustibilității și constituie baza titrărilor conductometrice.

Se consideră, pentru exemplificare, un electrolit AB care se titrează cu titrantul CD. Reacția care are loc poate fi :

$$\{B^+ + A^-\} + \{C^+ + D^-\} = BD + \{C^+ + A^-\},$$

în care produsul BD este o substanță puțin disociată sau un precipitat. În soluția de analizat sînt prezenți inițial numai ioni B^+ și A^-. Pe măsură ce se adaugă titrantul, concentrația ionilor B^+ scade, iar concentrația ionilor C^+ crește. Variația conductibilității pe parcursul titrării va depinde de diferența mobilității ionilor B^+ în raport cu C^+. În funcție de natura ionilor substanței titrate și a titrantului cît și de natura reacției de titrare se obțin curbe de titrare de diverse forme care sînt în general formate din două drepte care se intersectează la numărul de mililitri corespunzător punctului de echivalență. În figura 116 sînt date curbele de titrare a ionilor de Ag^+ cu diferite cloruri MCl 1 m, prin reacția de precipitare a clorurii de argint.

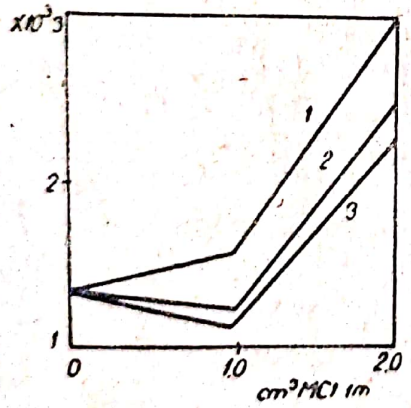


Fig. 116. Curbe de titrare conductometrică a ionului Ag^+ cu diferite cloruri :
1 — KCl; *2* — NaCl; *3* — LiCl.

c. Aplicații

● **Controlul calității apei distilate.** Apa pură trebuie să aibă o conductibilitate de $3{,}82 \cdot 10^{-9}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. În operațiile curente de laborator este suficientă o conductibilitate de $1 \cdot 10^{-6}$—$2 \cdot 10^{-6}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ echivalentă cu

conductibilitatea apei distilate în prezență de hidroxid de bariu și permanganat de potasiu.

Aparatele de demineralizare a apei pe coloane cu schimbători de ioni, sînt, de cele mai multe ori, prevăzute cu o celulă conductometrică prin care apa demineralizată trece în mod continuu. Celula este conectată la o punte de măsură sau un conductometru care indică direct valoarea conductibilității apei. Unele instalații sînt prevăzute, chiar, cu un sistem de alarmare optic sau acustic (bec roșu sau sonerie) care se declanșează automat în momentul cînd conductibilitatea apei care trece prin celulă crește peste valoarea indicată. Acest lucru indică saturarea coloanelor de demineralizare care trebuie eluate și apoi instalația reintră în funcțiune.

● **Titrări acido-bazice.** Reacția de titrare constă în înlocuirea ionilor de H^+ din soluția de analizat cu cationul bazei care este titrantul :

$$\{H^+ + X^-\} + \{M^+ + HO^-\} = HOH + \{M^+ + X^-\}.$$

Dacă acidul titrat este de exemplu un acid tare, reacția de titrare este completă și conductibilitatea soluției înainte de punctul de echivalență va fi dată de relația (41) :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000Q}(C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + C_{M^+} \cdot \lambda_{M^+} + C_{X^-} \cdot \lambda_{X^-}). \qquad (42)$$

Dacă concentrația inițială a acidului tare este C și fracțiunea titrată la un moment dat al titrării se notează cu x, vom avea :

$$C_{H^+} = (1 - x)C ;$$

$$C_{M^+} = x \cdot C ;$$

$$C_{X^-} = C,$$

și deci relația (42) devine :

$$\frac{1}{R} = \frac{C}{1000Q}[\lambda_{H^+} + \lambda_{X^-} + x(\lambda_{M^+} - \lambda_{H^+})]. \qquad (43)$$

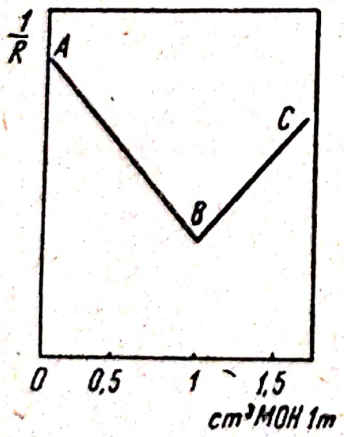


Fig. 117. Alura curbei de titrare conductometrică a unui acid tare cu o bază tare.

Rezultă deci, că înainte de punctul de echivalență, există o relație lineară între $1/R$ și x, de forma :

$$\frac{1}{R} = a + b \cdot x. \qquad (44)$$

Comparînd relațiile 43 și 44 se poate observa că panta dreptei este proporțională cu diferența dintre mobilitățile ionilor H^+ și M^+.

După punctul de echivalență, conductibilitatea crește proporțional cu excesul de bază tare adăugat. Curba de titrare trebuie să aibă deci o formă de V, așa cum se arată în figura 117. Segmentele AB și BC corespund conductibilității soluției înainte și respectiv după punctul de echivalență.

Scanned with OKEN Scanner

Verificarea cunoștințelor

1. Metodele electrochimice de analiză se pot clasifica în funcție de mărimea care se măsoară și care este corelată cu cantitatea de substanță dozată. În acest sens să se completeze tabela următoare :

Nr. crt.	Denumirea metodei electrochimice de analiză	Mărimea măsurată
1 2 3 4 5		

2. În expresia potențialului redox :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

termenul _____ , reprezintă o caracteristică calitativă a cuplului redox Ox/Red, iar termenul _____ , reprezintă o caracteristică cantitativă a acestui cuplu.

3. Potențialele redox ale cuplurilor Fe^{3+}/Fe^{2+} și Ce^{4+}/Ce^{3+} au valorile 0,78 V și respectiv 1,68 V. Care din oxidanții Fe^{3+} și Ce^{4+} este mai puternic ?

4. Care sînt căile de realizare practică a unei reacții de reducere sau de oxidare ? Să se exemplifice în cazul reducerii ionilor Fe^{3+}.

5. a) Să se reprezinte schematic o instalație pentru efectuarea electrolizei la care să se potrivească următoarea legendă :
1 — anod ; *2* — catod ; *3* — sursă de curent continuu ; *4* — electrolit (soluție sau topitură).

   b) Care sînt legile electrolizei ?

6. Pentru acoperirea unui obiect metalic s-a folosit o celulă electrolitică cu anod de argint într-o soluție de $AgNO_3$ timp de 10 minute. După argintare anodul cîntărea cu 2,5 g mai puțin. Se cere :

   a) Să se completeze tabela :

Electrozi	Reacții la electrozi	Tipul procesului redox
catod		
anod		

   b) Intensitatea curentului folosit pentru argintare :

$$I = _____ A.$$

   c) În cazul utilizării unor electrozi inerți care sînt procesele care au loc la electrozi ?

Scanned with OKEN Scanner

7. *a)* Să se scrie schematic celula electrochimică folosită pentru determinarea potenţiometrică a *p*H-ului cu electrod de sticlă.

b) Ce alţi electrozi indicatori mai pot fi folosiţi în această celulă pentru măsurarea *p*H-ului ? Care dintre aceşti electrozi indicatori ai ionilor H+ este contraindicat dacă *p*H-ul soluţiei analizate este mai mare de 8 ?

8. Etalonarea unui *p*H-metru „cu deviere" a fost făcută cu o soluţie tampon cu *p*H=4. Cu cîte unităţi de *p*H se va deplasa pe cadran acul indicator al aparatului dacă în celulă se introduce o soluţie de HCl de concentraţie 10^{-2} mol.

9. Electrozii de calomel saturaţi sînt utilizaţi numai în măsurările potenţiometrice la curent _____ . Este contraindicat ca electrozii de calomel să fie străbătuţi de curent mai mare de _____ η A/dm^2, sau să fie utilizaţi la temperaturi mai mari de _____ °C.

10. Să se completeze sau să se taie ceea ce nu corespunde realităţii din următoarele afirmaţii :

1) Timpul de picurare (t_1) al unui electrod picător de mercur este (*invers proporţional*) (*proporţional*) cu viteza de curgere (*m*).

2) Produsul $m^{2/3} \cdot t_1^{1/6}$ se numeşte _____ a electrodului.

3) Viteza de curgere (*m*) variază (*proporţional*) (*invers proporţional*) cu înălţimea (*h*) a coloanei de mercur.

4) Timpul (t_1) de picurare variază (*proporţional*) (*invers proporţional*) cu înălţimea coloanei (*h*).

5) Constanta capilară a electrodului variază proporţional cu _____ .

B. METODE OPTICE DE ANALIZĂ

1. GENERALITĂŢI

De foarte mult timp chimiştii au utilizat *culoarea* ca un criteriu pentru identificarea unor substanţe chimice.

Astfel, spre exemplu, soluţiile sărurilor de Fe (III) sînt colorate în galben, de Co(II) în roşu, de Ni(II) în verde, de Cu(II) în albastru etc.

Proprietăţile optice ale unor substanţe chimice pot sta deci, la baza analizei unor substanţe.

a. Natura luminii

Lumina reprezintă o radiaţie de natură electromagnetică, ce se transmite sub formă de *unde*, a căror vibraţii sînt perpendiculare pe direcţia de propagare (fig. 118).

Scanned with OKEN Scanner

Radiația luminoasă se caracterizează prin :
— *lungimea de undă* (λ) ;
— *frecvența* (ν).

Lungimea de undă reprezintă distanța dintre două unde electromagnetice succesive, iar *frecvența*, numărul de vibrații (cicluri) în unitate de timp.

Frecvența radiației luminoase ν, crește odată cu descreșterea lungimii de undă λ. Deci, între aceste caracteristici se stabilește relația :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad (1)$$

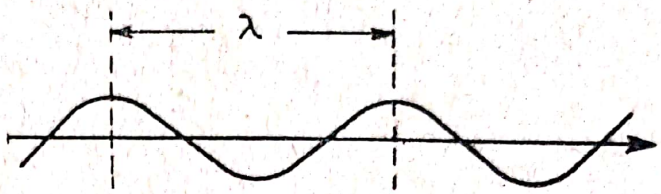


Fig. 118. Deplasarea razelor de lumină.

în care c este viteza de propagare a luminii care este aproximativ egală cu $3 \cdot 10^{-10}$ cm/s.

Spectrul radiațiilor electromagnetice acoperă un imens domeniu al lungimilor de undă, așa cum se vede și din figura 119, în care este indicată și corespondența dintre diferite unități de măsură a lungimilor de undă.

În analiza optică, lungimea de undă λ, se exprimă în nanometri (*nm*)

$$1\ nm = 10^{-9}\ m = 10^{-7}\ cm$$

O radiație electromagnetică compusă dintr-o singură lungime de undă constituie o radiație *monocromatică*. În practică, nu se poate obține o astfel de radiație, ci numai un domeniu foarte îngust izolat din spectru, de lungime de undă cu o lățime mai mică de 0,4 *nm*.

b. Senzația de culoare

Senzația de *culoare* produsă ochiului omenesc (sau unor aparate optice) este cu atît mai netă, cu cît radiația electromagnetică este caracterizată de un domeniu mai îngust al lungimilor de undă.

Din întregul domeniu al lungimilor de undă (fig. 119) pentru ochiul omenesc, senzația de lumină și culoare este produsă de o porțiune îngustă a spectrului. Această porțiune, cuprinsă între aproximativ 400 și 750 *nm*, este denumită domeniul *vizibil* (*V*). Lumina albă este compusă dintr-un amestec de radiații de lungimi de undă caracteristice.

Lumina albă supusă fenomenului de dispersie poate fi descompusă în radiații colorate caracteristic și care se întind pe un anumit domeniu al lungimilor de undă. Perechile de culori capabile să recompună lumina

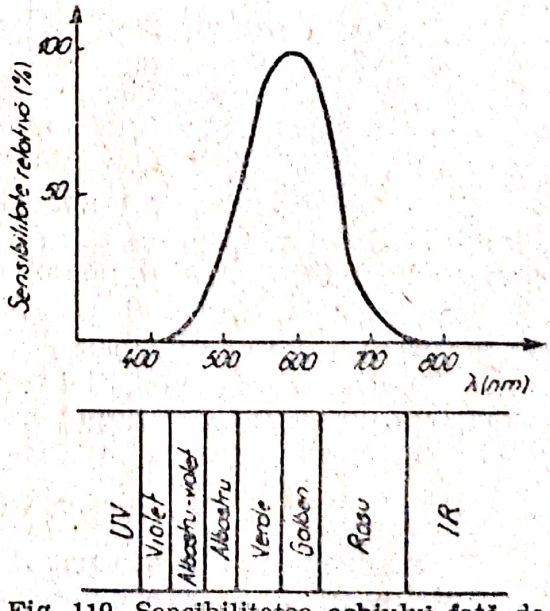


Fig. 119. Sensibilitatea ochiului față de radiațiile luminoase.

Tabela 9

Culorile spectrului vizibil

Domeniul aproximativ al lungimilor de undă (nm)	Culoarea	Culoarea complimentară
400—450	Violet	Galben-verde
450—480	Albastru	Galben
480—490	Verde-albastru	Portocaliu
490—500	Albastru-verde	Roşu
500—560	Verde	Purpuriu
560—570	Galben-verde	Violet
570—590	Galben	Albastru
590—625	Portocaliu	Verde-albastru
625—750	Roşu	Albastru-verde

albă se numesc *complementare*. În tabela 9 sînt date culorile şi lungimile de undă corespunzătoare. Domeniul vizibil (*V*) este încadrat de domeniul *ultraviolet (UV)* cu $\lambda < 400$ nm şi de domeniul *infraroşu (IR)* cu $\lambda = 750$ nm.

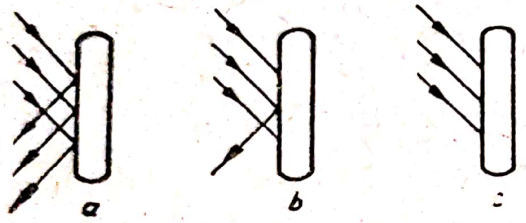


Fig. 120. Fenomenul de reflexie a luminii :
a — total; *b* — parţial; *c* — nul.

O vedere umană normală nu este la fel de sensibilă faţă de toate culorile spectrului vizibil. Deoarece s-a constatat că ochiul este cel mai sensibil faţă de razele de culoare galbenă şi verde, convenţional s-a admis sensibilitatea de 100% pentru $\lambda = 553$ nm. În figura 119 este reprezentată curba variaţiei sensibilităţii ochiului faţă de radiaţiile luminoase diferite.

După cum se observă din figură, în domeniile *UV* şi *IR*, ochiul uman nu mai percepe radiaţiile, lucru suplinit cu succes în momentul de faţă de o serie de aparate optice adecvate, care sînt sensibile la toate lungimile de undă.

c. Interacţiunea energiei radiante cu materia

Prin interacţiunea radiaţiilor luminoase cu materia au loc o serie de fenomene datorate *structurii* materiei, respectiv structurii atomilor şi a moleculelor cît şi legăturilor chimice dintre acestea.

Dintre fenomenele care apar, cele mai importante sînt *reflexia* şi *absorbţia* radiaţiilor. O parte din radiaţii se pot *transmite* prin corpul respectiv, fără a fi supuse fenomenelor de reflexie şi refracţie.

Dacă se notează cu :

I_0 — intensitatea iniţială a radiaţiei ;
I_r — intensitatea radiaţiei reflectate ;
I_a — intensitatea radiaţiei absorbite ;
I_t — intensitatea radiaţiei transmise, atunci ;

$$I_c = I_r + I_a + I_t. \qquad (2)$$

Fenomenele de reflexie pot fi totale, parţiale şi nule (fig. 120, *a*, *b*, *c*).

Într-un mod analog şi fenomenele de absorbţie a luminii pot fi totale parţiale sau nule (transmisie totală), aşa cum rezultă şi din figura 121, *a*, *b*, *c*.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, dacă un corp reflectă total lumina albă, apare opac şi colorat în alb ; dacă un corp nu reflectă lumina albă, apare opac şi colorat în negru. Cînd lumina albă străbate în mod uniform un corp (se transmite total), acesta apare transparent şi incolor, iar dacă lumina este absorbită total apare opac.

Faţă de culorile fundamentale din tabela 9 caracterizate de anumite lungimi de undă, unele corpuri se comportă diferenţiat, adică pot fi transparente pentru unele culori şi opace pentru altele.

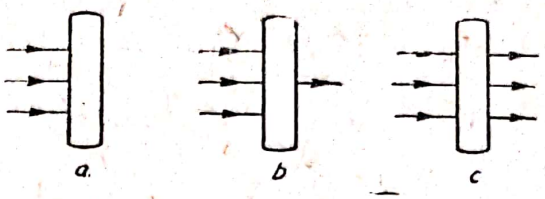


Fig. 121. Fenomenul de absorbţie a luminii.
a — total ; *b* — parţial ; *c* — nul.

În aceste cazuri, culoarea corpurilor este dată de radiaţiile care străbat corpul. Astfel, corpul apare în culoarea complementară celei pe care o absoarbe şi pentru care este opac. De exemplu, o substanţă care absoarbe din spectrul vizibil radiaţiile galbene ($\lambda = 570—590$ nm) apare colorată în albastru.

Marea majoritate a substanţelor absorb din spectrul vizibil numai radiaţii de anumite lungimi de undă prezentînd astfel o absorbţie *selectivă* maximă la o anumită lungime de undă (λ_{max}). Această proprietate stă la baza unui număr mare de metode optice numite *de absorbţie*.

Datorită excitării unor substanţe simple sau compuse (formate din atomi, ioni sau molecule) între nivelele energetice ale atomilor se produc ciocniri însoţite de dezactivarea particulelor şi *emisia* de radiaţii cu lungimi de undă caracteristice.

Pentru excitare se utilizează temperaturi înalte produse de diferite surse, cum ar fi flacăra, arcul sau scînteia electrică.

Emisia radiaţiilor de către substanţele excitate stă la baza metodelor de determinare calitativă şi cantitativă a elementelor pe baza interpretării spectrelor de emisie.

d. Clasificarea metodelor optice de analiză

În general, fenomenele care apar la interacţiunea energiei radiante cu substanţa de analizat constituie un criteriu important de clasificare a metodelor optice de analiză (tabela 10).

Tabela 10

Clasificarea metodelor optice de analiză

Nr. crt.	Metoda	Fenomenul pe care se bazează
1	Colorimetrie Spectrofotometrie	Absorbţie de radiaţie
2	Spectrografie Flamfotometrie etc.	Emisie de radiaţie
3	Turbidimetrie Nefelometrie	Difuziune de radiaţie
4	Refractometrie	Schimbarea direcţiei sau vitezei radiaţiei
5	Polarimetrie	Polarizarea radiaţiei

Scanned with OKEN Scanner

După modul de efectuare, metodele optice deasemeni se împart în :

— *subiective,* cînd rezultatele sînt înregistrate de ochiul observatorului şi depind de sensibilitatea lui ;

— *obiective,* cînd rezultatele sînt înregistrate cu aparate speciale numite *traductori.*

2. COLORIMETRIE ŞI SPECTROFOTOMETRIE

Colorimetria şi spectrofotometria cuprind metodele de analiză optică în care se compară culoarea unei soluţii de concentraţie necunoscută (proba de analizat) cu culoarea unei soluţii ce conţine aceeaşi substanţă, dar de concentraţie cunoscută (etalon).

Deoarece în cadrul acestor metode se apreciază sau se măsoară intensitatea radiaţiei absorbite de o soluţie colorată, acestea se mai numesc şi *metode absorbţiometrice.*

Aceste metode de analiză, care permit determinarea unor cantităţi extrem de mici de substanţă, sînt cele mai răspîndite în practica analitică, a unor laboratoare uzinale, sau de cercetare.

a. Legile absorbţiei radiaţiilor luminoase

La baza acestor metode stau legile absorbţiei luminii, care au fost descoperite şi studiate de *Burguer, Lambert* şi *Beer.*

Cînd un fascicul de lumină I_0 trece printr-un mediu de analizat îşi micşorează intensitateą fără să-şi schimbe lungimea de undă (fig. 122) deoarece o parte din energia lui se pierde prin reflexie I_r, altă parte prin absorbţie I_a, iar ceea ce rămîne se transmite mai departe, I_t.

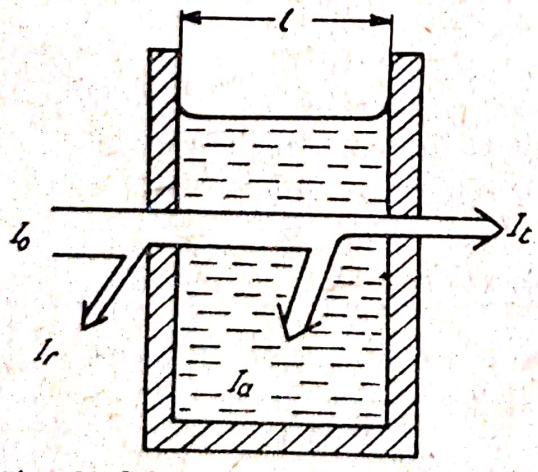


Fig. 122. Schema trecerii unui fascicul luminos printr-o soluţie.

În general, dacă se folosesc pentru măsurători aceleaşi cuve, din sticlă sau alte materiale transparente, lumina se reflectă cu o intensitate, I_r, constantă şi neglijabilă.

Atunci :

$$I_0 = I_a + I_t. \qquad (3)$$

Capacitatea de absorbţie a unei soluţii dă posibilitatea aprecierii concentraţiei substanţei respective prin intermediul a două legi de bază :

1) **Intensitatea coloraţiei este proporţională cu concentraţia soluţiei.**
2) **Intensitatea coloraţiei este proporţională cu grosimea stratului de soluţie.**

Deci :

— cu cît stratul este mai gros, cu atît coloraţia este mai intensă (concentraţia soluţiei fiind constantă) ;

Scanned with OKEN Scanner

— cu cît creşte grosimea stratului de soluţie cu atît scade intensitatea radiaţiei transmise, întrucît o cantitate mai mare de radiaţie este absorbită.

Acest lucru se poate înţelege mai bine dacă se urmăreşte drumul parcurs de un fascicul de radiaţie luminoasă I_0 după trecerea printr-o serie de cuve de aceeaşi grosime l, care conţin aceeaşi soluţie (fig. 123).

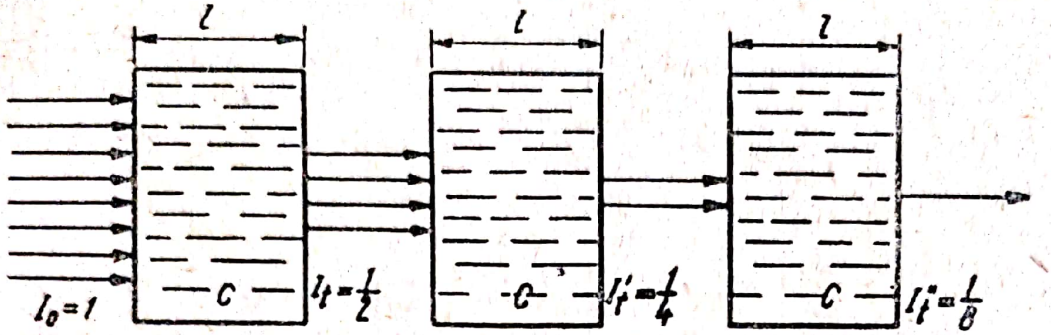


Fig. 123. Reprezentarea schematică a scăderii intensităţii radiaţiei transmise cu creşterea grosimii stratului de soluţie.

Se observă că după parcurgerea primei cuve cu soluţie, intensitatea radiaţiei transmise este egală cu jumătate din intensitatea radiaţiei iniţiale. După cea de-a doua cuvă, intensitatea radiaţiei transmise se reduce din nou la jumătate, respectiv la $\frac{1}{4}$ din intensitatea radiaţiei iniţiale. Tot astfel, după cea de-a treia cuvă, intensitatea radiaţiei transmise se reduce din nou la jumătate din cea care a pătruns prin cuvă, ajungînd la $\frac{1}{8}$ din radiaţia iniţială I_0, şi aşa mai departe.

Dacă lumina va străbate un drum mai lung printr-o soluţie absorbantă de o anumită concentraţie, atunci se va absorbi şi o cantitate mai mare de lumină. Acest lucru poate fi uşor remarcat în cazul apei, care în strat subţire este incoloră, iar în strat gros apare colorată în albastru-verde (exemplu, apa de mare).

De asemeni :

— cu cît soluţia este mai concentrată cu atît coloraţia este mai intensă ;

— cu cît creşte concentraţia substanţei absorbante în soluţie cu atît scade intensitatea radiaţiei transmise.

Acest lucru este sugestiv reprezentat grafic în figura 124.

Se poate observa, că la trecerea unei radiaţii luminoase de aceeaşi intensitate I_0, prin cuve de aceeaşi grosime, dar cu soluţii de concentraţii diferite, intensitatea radiaţiei transmise este cu atît mai redusă cu cît concentraţia soluţiei este mai mare.

În practica analitică, cele două legi ale absorbţiei sînt redate cantitativ de relaţia :

$$\log \frac{I_0}{I_t} = a \cdot C \cdot l \qquad (4)$$

în care :

a — reprezintă un coeficient de absorbanţă, specific fiecărei substanţe numit *absorbtivitate* ;

l — grosimea stratului ;

C — concentraţie.

Scanned with OKEN Scanner

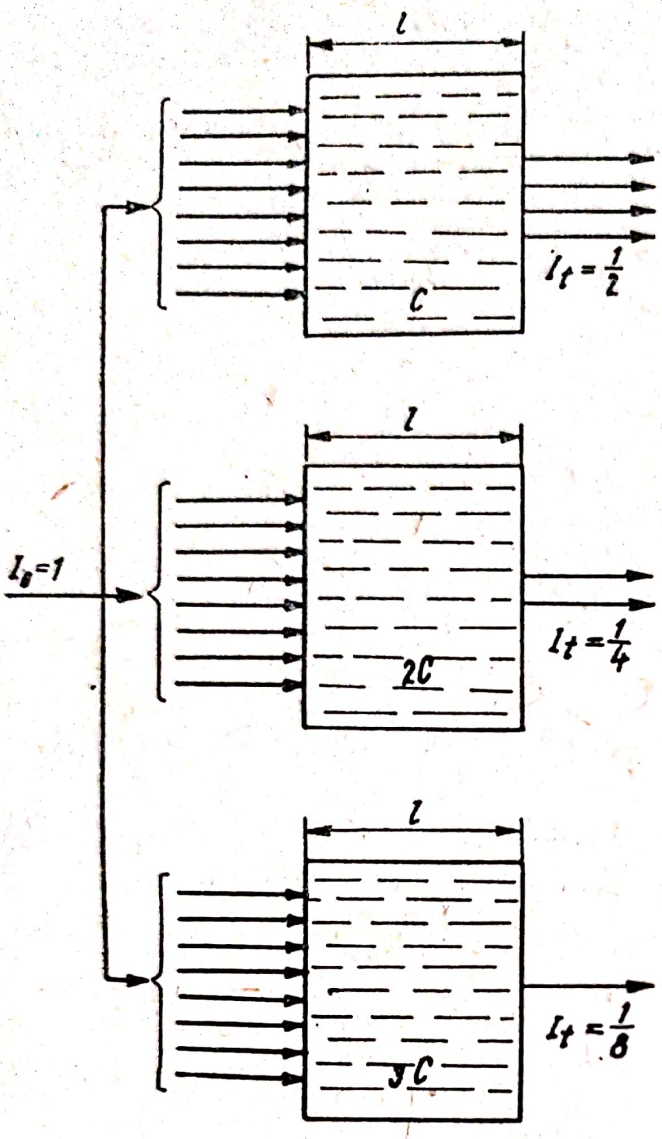


Fig. 124. Reprezentarea schematică a scăderii intensității radiației transmise cu creșterea concentrației soluției absorbante.

Absorbtivitatea este independentă de concentrație, dar caracteristică substanței și lungimii de undă.

Simboluri. Raportul între intensitatea radiației transmise, I, și intensitatea radiației inițiale, I_0 se notează cu T și se numește *transmitanță* sau *transmisie* :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot \qquad (5)$$

Transmitanța unui strat cu grosimea de 1 cm se numește *coeficient* (sau *indice*) *de transmitanță.*

Inversul transmitanței caracterizează opacitatea substanței sau soluției :

$$\frac{1}{T} = \frac{I_0}{I_t} \cdot \qquad (6)$$

Logaritmul cu semnul minus (cologaritmul) al transmitanței poartă numele de *absorbanță (A), densitate optică (D)* sau *extincție (E).*

Atunci :

$$A = log \frac{1}{T} = a \cdot C \cdot l. \qquad (7)$$

Absorbanța este aditivă ; mai multe straturi suprapuse se comportă ca un singur strat avînd absorbanța egală cu suma absorbanțelor fiecărui strat.

Pentru cîteva cazuri particulare, în tabela 11 sînt date corespondențele dintre absorbanță și transmitanță.

Tabela 11

Corespondențe între absorbanță și transmitanță

A	0	0,045	0,124	0,301	0,602	1	2	∞
T %	100	90	75	50	25	10	1	0

Prin raportarea absorbanței la concentrația soluției exprimată în moli/l (C_m) se obține *coeficientul molar de extincție* (ε) sau *absorbtivitatea molară* (a_m) :

$$\varepsilon = \frac{A}{C_m \cdot l} \qquad (8)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau :

$$A = \varepsilon \cdot C_m \cdot l. \qquad (9)$$

Aceasta reprezintă relaţia de bază a absorbţiometriei şi arată că :

Absorbanţa (densitatea optică sau extincţia) este proporţională cu concentraţia molară a soluţiei absorbante.

Coeficientul molar de absorbţie, ε, reprezintă o constantă importantă a substanţei absorbante. Aceasta caracterizează de fapt sensibilitatea unei reacţii de culoare precum şi limitele de concentraţii între care este posibilă dozarea substanţei respective prin absorbţiometrie. Mărimea coeficientului molar de extinţie variază în limite foarte largi pentru substanţe diferite. Cîteva exemple concludente sînt indicate în tabela 12.

Tabela 12

Coeficienţii molari de extincţie al cîtorva substanţe

Substanţa	
K_2CrO_4	500
$Fe(SCN)_3$	1 000
Ditizonaţii unor metale	10 000

Abateri de la legile absorbţiei luminii

În general, legile absorbţiei, redate de relaţia (9), se utilizează, îndeosebi, în domeniul concentraţiilor mici. Astfel, s-a constatat experimental că aceste legi se respectă numai pentru soluţii mai diluate de 10^{-2} moli/l.

Domeniul de valabilitate al legilor absorbţiei se determină experimental pentru fiecare caz în parte prin construirea unui grafic, *A* sau ε, în funcţie de concentraţie C (fig. 125, curba 1). Dacă însă, substanţa absorbantă îşi modifică proprietăţile fizice şi chimice funcţie de concentraţie, curba poate prezenta abateri pozitive sau negative (fig. 125, curba 2 şi respectiv 3).

Substanţele la care se respectă legea Burguer-Lambert-Beer prezintă o dependenţă lineară a absorbanţei funcţie de concentraţie. Aceste drepte

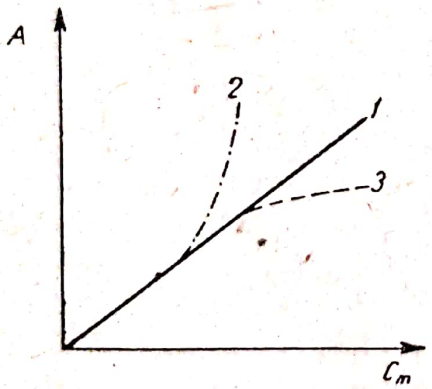


Fig. 125. Dependenţa absorbţiei de concentraţie.

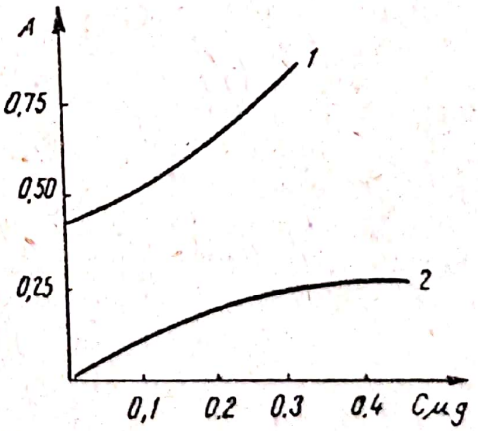


Fig. 126. Abateri de la legile absorbţiei :
1 — complexul Hg (II) cu ditizonă; 2 — complexul Ag (I).

pornesc din origine, iar înclinaţia lor depinde de mărimea coeficientului molar de absorbţie.

În cazul altor substanţe, această linearitate nu se mai respectă, uneori pe o porţiune a curbei, alteori pe întreaga porţiune a curbei. În figura 126

Scanned with OKEN Scanner

sînt date două exemple de substanţe a căror soluţii nu respectă legile absorbţiei. Se observă că în domeniul concentraţiilor mici există totuşi o proporţionalitate între *A* şi *C*. *Deci este necesar să se cunoască, în prealabil, care este domeniul de concentraţii în care este aplicabilă legea fundamentală a absorbţiometriei.*

Cauzele care provoacă abateri de la legea Burguer-Lambert-Beer pot fi diferite. Astfel, dacă *se modifică concentraţia soluţiei* apar combinaţii complexe colorate diferit sau *dacă se modifică gradul de ionizare al compuşilor coloraţi*, atunci între concentraţie şi absorbanţă nu mai există o dependenţă lineară. De exemplu, diluarea unei soluţii care conţine sulfocianură complexă de Co(II), duce la modificarea coloraţiei datorită echilibrului :

$$\underset{\text{albastru}}{[Co(SCN)_4]^{2-}} \overset{\text{diluare } (+H_2O)}{\rightleftharpoons} \underset{\text{roz}}{Co(SCN)_2} + 2\,\underset{\text{incolor}}{SCN^-}$$

De asemenea, în cazul soluţiilor apoase de bicromat de potasiu există echilibrul :

$$\underset{\text{portocaliu}}{Cr_2O_7^{2-}} + 3H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{galben}}{2CrO_4^{2-}} + \underset{\text{incolor}}{2H_3O^+}$$

Deoarece proprietăţile optice ale speciilor chimice sînt diferite, raportul lor se va modifica în funcţie de concentraţie (şi de *p*H) ducînd în final la o abatere de la legea absorbţiei.

De asemenea, *introducerea în sistem a unor electroliţi străini* poate da naştere la abateri importante.

O altă cauză frecventă a abaterilor de la legea absorbţiei o prezintă *caracterul nemonocromatic al radiaţiei*. Aceasta se întîmplă cînd se lucrează cu lumină albă sau o radiaţie cu o bandă prea largă de lungimi de undă.

În practica analitică, se ivesc unele cazuri în care coloraţia compuşilor se modifică în timp fie datorită unei reacţii de formare lente a compusului colorat, fie datorită descompunerii acestuia. De aceea este necesar studierea prealabilă a condiţiilor şi a intervalului de timp în care coloraţia compusului este maximă şi constantă, şi apoi respectarea acestor condiţii în timpul efectuării măsurătorilor.

Fenomenele de reflexie sau difuzie duc, de asemenea, la modificări ale intensităţii coloraţiei. În consecinţă, suprafeţele optice trebuie să fie foarte curate, iar soluţia trebuie să fie perfect limpede (să nu conţină particule suspendate — praf, bule de aer, impurităţi mecanice etc.).

Un factor care afectează într-o măsură mai mică măsurătorile este şi temperatura. Pentru măsurători cu o precizie de sub 1% este necesară totuşi menţinerea constantă a temperaturii soluţiilor.

b. Grupări cromofore şi auxocrome

Datorită faptului că unii ioni sau molecule absorb selectiv radiaţia, luminoasă, soluţiile multor substanţe sînt colorate.

Coloraţia soluţiilor poate apare fie prin dizolvarea substanţei colorate, fie în urma reacţiei dintre două substanţe (care pot fi şi incolore).

Astfel, dizolvarea în apă a unei cantităţi mici de permanganat de potasiu produce o coloraţie violetă a soluţiei. Aceasta se datoreşte ionului colorat MnO_4^-. De asemenea, prin amestecarea a două soluţii, una care conţine

Scanned with OKEN Scanner

ioni Fe^{3+} şi alta SCN^-, se produce o colorație roşie intensă, datorită reacției :

$$\underset{\text{Galben}}{Fe^{3+}} + 3\,\underset{\text{Incolor}}{SCN^-} \rightarrow \underset{\text{Roşu}}{Fe(SCN)_3}$$

În unele cazuri, colorația apare şi prin simpla dizolvare a substanței. În acest caz, moleculele solventului funcționează şi ca reactivi. De exemplu, soluțiile apoase care conțin ioni Cu^{2+} sînt colorate în albastru, datorită formării unor *acvocomplecşi* de forma $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Absorbția selectivă a luminii se datoreşte în general unor grupări de atomi sau legături chimice care se numesc purtători de culoare sau *grupări cromofore.*

În cazul *cromoforilor anorganici,* absorbția selectivă (în *V* sau *UV*) depinde de următorii factori :

— deficit de electroni ;

— fenomene de polarizare sau deformare a ionilor ;

— caracterul legăturilor chimice care se formează.

Dintre sistemele cromofore anorganice cele mai importante sînt grupările ce conțin legături de tipul : Me-O ; Me-N ; Me-S ; Me-X (Me = metal ; X = halogen) etc.

Tabela 13

Grupări cromofore organice

Gruparea	λ_{max} (nm)
$>C=C<$	190
$-C\equiv C-$	170
$>C=O$	275
$-C\equiv N$	160
$>C=S$	330 şi 620
$-N=O$	300
$-N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}$	270
$-N=N-$	410

În cazul *cromoforilor organici,* mult mai importanți şi numeroşi, pentru ca o substanță să fie colorată trebuie să conțină în moleculă o anumită nesaturare, deci *legături duble sau triple* (legături π). În tabela 13 sînt date cîteva din cele mai importante grupări cromofore şi lungimile de undă la care prezintă *maximum de absorbție* (λ_{max}).

Există o serie de grupări care modifică absorbția cromoforilor. Grupările care deplasează absorbția maximă spre lungimi de undă mai mari se numesc *auxocromi,* din care cei mai importanți sînt : —OH ; —OCH_3 ; —NH_2 ; —CH_3 ; —$N(CH_3)_2$ etc.

Prin introducerea în molecule organice a diverse grupări cromofore şi auxocrome s-au obținut o varietate imensă de coloranți şi reactivi capabili să dea numeroase nuanțe de culori, cu largi aplicații analitice.

c. Spectrele de absorbție ale substanțelor

Fiecare substanță capabilă a absorbi radiațiile luminoase, absoarbe numai acele radiații ale căror lungimi de undă au asemenea energii ce pot cauza diferite transformări în atomii sau moleculele absorbante. Aceste modificări pot fi de natură *moleculară, electronică* sau chiar *nucleară.*

Lungimile de undă, la care o anumită substanță prezintă absorbții ale radiațiilor luminoase, se determină prin măsurarea absorbanței *A* sau trans-

Scanned with OKEN Scanner

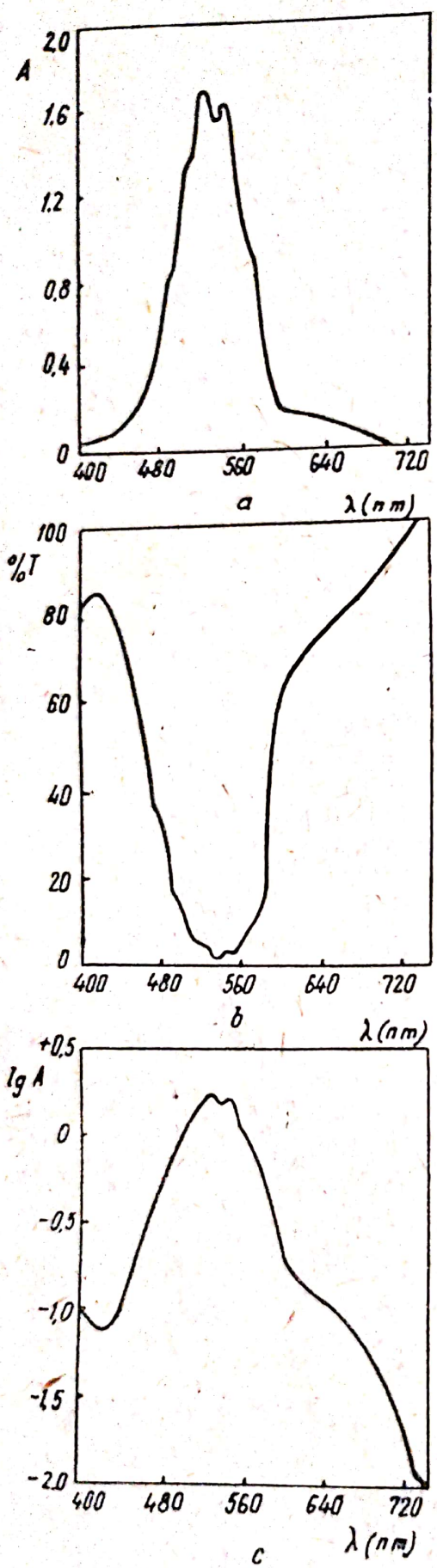


Fig. 127. Diferite moduri de reprezentare a spectrelor de absorbție pentru o soluție de $KMnO_4$.

mitanței T soluției respective pe un domeniu variabil al lungimilor de undă (λ).

Reprezentarea grafică a absorbanței sau a transmitanței (procentuale, %T) funcție de lungimea de undă poartă numele de *curbă de absorbție* sau *spectru de absorbție*.

Cele mai frecvente tipuri de reprezentări ale spectrelor de absorbție se fac în coordonate : A (sau ε)—λ ; $\%T$—λ ; lg A (sau lg ε)—λ.

O imagine comparativă clară asupra acestor moduri de reprezentare a spectrelor de absorbție se poate face urmărindu-se curbele de absorbție ale soluției permanganatului de potasiu reprezentate în figura 127, *a*, *b* și *c*.

În general în analiza absorbțiometrică, chimiștii analiști preferă reprezentarea spectrelor de absorbție în coordonate A—λ (fig. 127, *a*) decît $\%T$—λ (fig. 127, *b*). Se poate observa totuși, că minimum transmitanței corespunde cu maximum absorbanței, deși cele două curbe *a* și *b*, nu sînt perfect simetrice una față de alta întrucît, între absorbanță și transmitanță se stabilește o relație logaritmică (v. relația 7).

În ceea ce privește reprezentările lg A—λ (fig. 127, *c*) sînt utilizate mai rar.

d. Tehnici de lucru și aparatură utilizate în metodele absorbțiometrice de analiză

În cazul metodelor colorimetrice intensitatea culorii se apreciază vizual, iar în cazul *metodelor spectrofotometrice* — cu ajutorul unor *celule fotoelectrice* ; pentru a se mări exactitatea determinărilor se lucrează cu lumină monocromatică.

1) *Colorimetrie*

Metodele colorimetrice reprezintă metodele de analiză care se bazează pe compararea vizuală a intensității coloraței soluțiilor, de concentrații diferite, cu cea a unei soluții standard.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece, conform legilor absorbției, intensitatea culorii unui strat de soluție este direct proporțională cu concentrația și grosimea stratului, pentru două soluții (1 și 2) din aceeași substanță se poate scrie :

$$I_1 = C_1 \cdot l_1 \tag{10}$$

și respectiv

$$I_2 = C_2 \cdot l_2 \tag{11}$$

Dacă intensitățile coloratiilor sînt egale atunci :

$$C_1 \cdot l_1 = C_2 \cdot l_2 \tag{12}$$

sau :

$$\boxed{C_1 = \frac{C_2 \cdot l_2}{l_1}} \tag{13}$$

Această relație care stă la baza determinărilor colorimetrice permite determinarea concentrației C_1 a unei probe necunoscute dacă se cunosc celelalte trei mărimi.

În practică cele mai uzuale metode colorimetrice sînt :

— *metoda seriilor etalon ;*
— *metoda titrării colorimetrice ;*
— *metoda egalării intensității culorii.*

Metoda seriilor de soluții etalon. *Principiul metodei constă în compararea intensității culorii soluției de analizat cu o serie de soluții etalon de concentrații cunoscute și crescătoare.* De obicei, acest lucru se realizează prin diluări succesive ale unor soluții concentrate. În toate soluțiile trebuie adăugată aceeași cantitate de reactiv care produce coloratia, fiind variabilă numai concentrația ionului care trebuie determinat. Soluțiile etalon se introduc în ordine crescătoare în eprubete din sticlă incoloră cu același diametru, așezate într-un stativ. Se pot folosi și cilindrii cu fundul plat sau cilindrii gradați.

Soluția cu proba necunoscută preparată în aceleași condiții ca și soluțiile etalon și introdusă într-o eprubetă sau cilindru identic cu cele folosite la seria standard se compară apoi cu seria de soluții standard. Pentru a compara intensitatea culorilor se observă stratul de lichid de sus în jos sau lateral. Esențial este ca grosimea stratului soluției de analizat să fie egală cu grosimea straturilor soluțiilor etalon (standard).

Concentrația probei necunoscute va fi egală cu concentrația soluției etalon de aceeași intensitate a coloratiei.

Dacă proba necunoscută prezintă o intensitate a coloratiei intermediară între două probe etalon se aproximează această valoare intermediară. Pentru o măsurare mai precisă este indicat a se prepara o serie de soluții etalon intermediare și să se compare apoi din nou culoarea soluției de cercetat cu culoarea soluțiilor din această serie intermediară.

Dacă proba necunoscută prezintă o intensitate a coloratiei mai mare decît cea mai intensă soluție din seria etalon, atunci se va lua o probă alicotă și se va dilua astfel încît să se poată efectua compararea. La calculul rezultatului final al analizei se va ține seama de diluarea respectivă a soluției. Astfel, dacă din soluția de analizat se iau 5 cm^3 în loc de 10 cm^3, se va înmulți rezultatul final cu 2.

Metoda titrării colorimetrice. Această metodă este relativ simplă putînd fi efectuată în orice laborator.

Scanned with OKEN Scanner

În două cuve sau cilindri identici se introduc soluții, respectiv în prima — apă, iar în a doua — soluția de analizat. În ambele cuve se adaugă o cantitate egală din reactivul ce dă culoarea.

În cuva cu apă+reactiv se adaugă treptat (se titrează) cu o biuretă o soluție de concentrație cunoscută a substanței ce se determină, pînă ce soluțiile din ambele cuve au aceeași intensitate de culoare. În tot timpul titrării, soluția trebuie agitată (omogenizată) continuu cu o baghetă de sticlă cu capătul lărgit.

Cantitatea de substanță necunoscută va fi egală cu cantitatea de substanță etalon care se găsește în volumul de soluție consumat la titrare și care s-a măsurat cu biureta. Înmulțindu-se titrul soluției etalon cu volumul consumat se află cantitatea de substanță necunoscută ce se găsește în volumul de soluție luată în cuvă pentru analiză.

Creșterea volumului în timpul titrării poate fi neglijat, dacă acesta nu depășește 2% din volumul inițial. În caz contrar se adaugă și în cealaltă cuvă în timpul titrării un volum corespunzător de apă, astfel încît la sfîrșitul titrării volumele ambelor soluții să fie egale.

Metoda egalării intensității culorilor. *Această metodă se realizează prin variația înălțimii stratului absorbant din proba necunoscută pînă la egalarea intensității colorației unei soluții etalon.*

În aceste condiții conform legilor absorbției se stabilește relația :

$$\varepsilon_x \cdot C_x \cdot l_x = \varepsilon \cdot C \cdot l. \qquad (14)$$

Deoarece în ambele soluții ce se compară se găsește aceeași substanță, $\varepsilon_x = \varepsilon$. Măsurîndu-se grosimile straturilor l_x și l, și cunoscîndu-se concentrația soluției standard C se află concentrația, C_x a probei necunoscute :

$$C_x = \frac{C \cdot l}{l_x}. \qquad (15)$$

O variantă simplă a acestei metode folosește pentru lucrări **cilindrii gradați cu scurgere tip Hehner.**

Într-un cilindru se introduce soluția probei necunoscute, iar în celălalt soluția etalon. Se adaugă apoi o aceeași cantitate de reactiv care produce colorația (în exces) în ambii cilindri. În cazul determinării concentrației unei soluții a căror ioni sînt colorați (de exemplu $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ etc.) se adaugă reactiv numai în cazul în care acesta produce o intensificare apreciabilă a colorației. Prin intermediul robinetelor se scurge una dintre soluții astfel încît prin micșorarea înălțimii coloanei soluției mai intens colorate să se ajungă la o egalare a intensității culorilor celor două straturi de soluție. Se citește grosimea straturilor privite (de sus în jos) după diviziunile de pe cilindri și se calculează concentrația necunoscută cu relația 15.

Se recomandă montarea celor doi cilindri într-o cutie prevăzută la partea inferioară cu un ecran alb cu o oglindă care să reflecte lumina de jos în sus prin lichidele din cilindri. Pentru o comparare mai bună, se folosesc **oglinzi sau prisme,** prin intermediul cărora cîmpurile vizuale se pot apropia pe direcția ochiului observator. Aspectul general al unui astfel de aparat **(colorimetrul Wolff)** este arătat în figura 128.

Asemenea aparate simple pot fi relativ ușor realizate în orice laborator de chimie cu caracter didactic.

Aceste metode colorimetrice, care folosesc aparatele descrise, pot fi însă, utilizate cu succes și în cazul unor laboratoare, în care se efectuează

Scanned with OKEN Scanner

măsurători de serie mare, la care nu se cere o mare precizie a determinărilor ; metoda este foarte rapidă.

● **Colorimetrul Duboscq** reprezentat schematic în figura 129 este un aparat mai perfecţionat decît cele prezentate mai sus şi folosit încă pe scară largă pentru determinări colorimetrice.

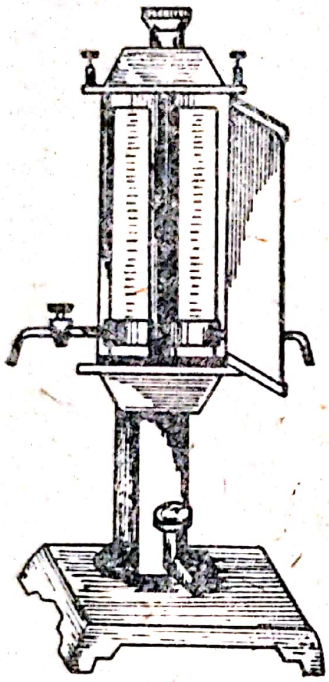


Fig. 128. Colorimetrul Wolff.

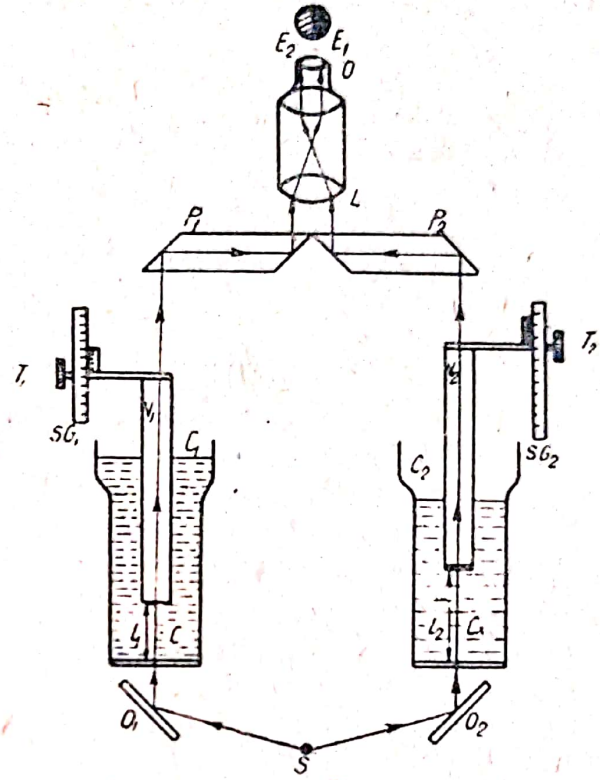


Fig. 129. Schema de principiu a colorimetrului Duboscq.

Cele două fascicule de lumină trimise de sursa S şi reflectate de oglinzile O_1 şi O_2 pătrund în cuvele C_1 şi C_2 care conţin soluţiile colorate C (de concentraţie cunoscută-etalon) şi respectiv C_x de concentraţie necunoscută (proba de analiză). După ce au străbătut straturi de soluţie de grosime l_1 şi respectiv l_2, fasciculele luminoase pătrund în vergelele de imersie, din sticlă transparentă (sau tuburi goale în interior) V_1 şi respectiv V_2, iar apoi după ce suferă de două ori cîte o reflexie totală în prismele P_1 şi P_2, pătrund prin lentila L şi iluminează jumătăţile opuse ale ocularului O. Modificîndu-se grosimea straturilor de soluţie prin coborîrea sau ridicarea mecanică a vergelelor de sticlă V_1 şi V_2 cu ajutorul tamburelor T_1 şi T_2 se ajunge la un echilibru optic, cînd cele două cîmpuri apar egal colorate. Grosimile straturilor (l_1 şi respectiv l_2) se citesc cu ajutorul unor verniere, pe scalele gradate SG_1 şi SG_2.

Din concentraţia C a soluţiei etalon, şi din raportul grosimilor straturilor de soluţie se calculează concentraţia probei necunoscute utilizîndu-se relaţia :

$$C_x = C \cdot \frac{l_1}{l_2} \qquad (16)$$

dată de legile absorbţiei luminii pentru soluţii care conţin aceeaşi substanţă colorată.

Înaintea efectuării determinărilor se verifică poziția de zero a scării, prin scufundarea vergelelor pînă la fundul cuvelor colorimetrului. În caz contrar se fac corecțiile corespunzătoare.

● **Fotometrul Pulfrich** (fig. 130) este un tip de colorimetru cu care se pot efectua determinări mai exacte, deoarece utilizează un set de filtre colorate care lasă să treacă din spectrul vizibil numai o anumită bandă de

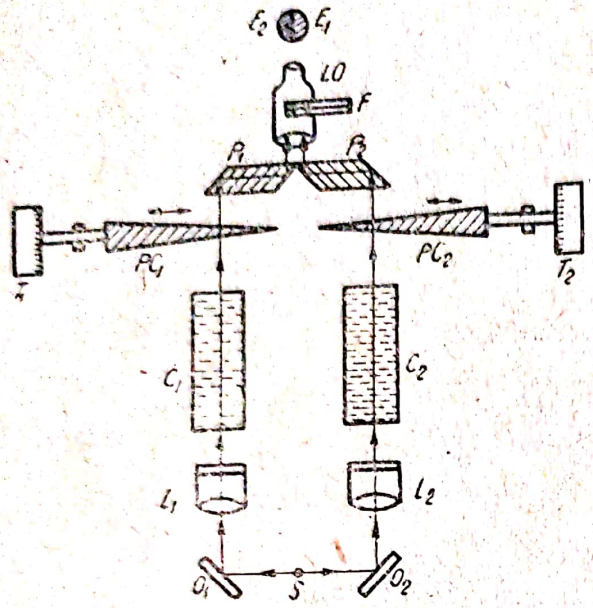


Fig. 130. Schema de principiu a colorimetrului Pulfrich.

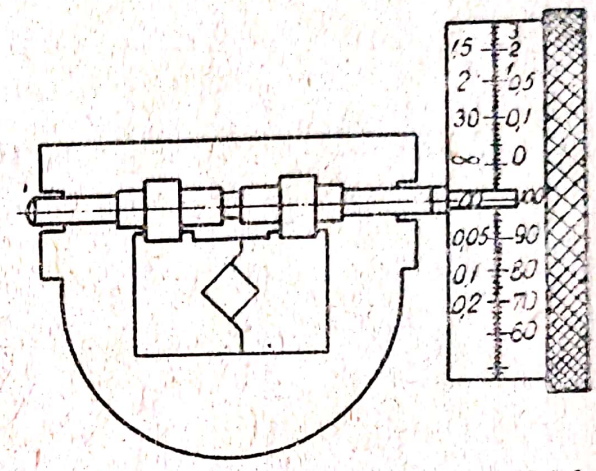


Fig. 131. Diafragma și tamburul Pulfrich.

lungimi de undă. Prin folosirea filtrelor selective se efectuează trecerea de la colorimetrie la spectrofotometrie.

Aparatul este prevăzut cu o sursă de lumină, S, care trimite două fascicule de lumină, ce sînt reflectate de oglinzile O_1 și O_2, devenind apoi paralele prin intermediul unui sistem optic L_1 și L_2.

Fasciculele paralele trec prin cuvele C_1, C_2, care conțin soluția de măsurat și cea etalon (în general solventul).

Un sistem de prisme cu dublă reflexie totală P_1 și P_2 apropie cele două fascicule după traversarea cuvelor, trecîndu-le prin luneta de observație, LO, spre ochiul observatorului.

Cele două cîmpuri optice se egalizează cu ajutorul unei pene de compensație PC_1 și PC_2 sau cu ajutorul unor diafragme reglabile, prin intermediul unor tambure de măsurare T_1 și T_2. Pe tamburul gradat (fig. 131) se pot citi direct valorile diferențelor de extincție dintre cele două soluții din cuve. Pe fiecare tambur sînt cîte două scale fotometrice : una roșie care corespunde absorbanței (extincției) și alta neagră corespunzătoare transmisiei (în procente).

În drumul celor două fascicule luminoase se mai introduce un filtru F în culoarea complementară culorii soluției de măsurat. Aceste filtre separă o bandă îngustă de lungimi de undă în care absorbția compusului colorat e maximă.

În acest mod se elimină razele care nu sînt absorbite de substanță, dar care ar impresiona și jena retina ochiului observatorului.

Fotometrul este prevăzut cu un set de cuve de diferite dimensiuni confecționate, de obicei, din sticlă incoloră sau cuarț.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd soluţiile de cercetat sînt intens colorate se folosesc cuve subţiri, iar cînd soluţiile sînt slab colorate, cuve groase.

În practică, pentru determinarea concentraţiei unui anumit compus colorat se efectuează în prealabil o curbă de calibrare (absorbanţă A funcţie de concentraţie, C) cu o serie de soluţii etalon (de concentraţii cunoscute). Prin interpolarea valorii, A, obţinute pentru proba necunoscută din curba de calibrare se poate deduce concentraţia necunoscută C_x.

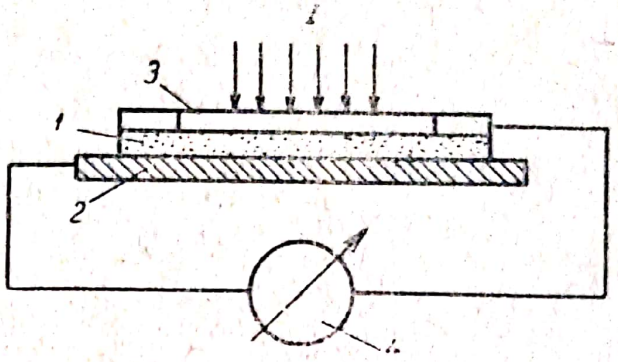


Fig. 132. Schema unei celule fotoelectrice.

Operaţiile şi condiţiile în care s-a executat curba de calibrare (filtre, cuve, cantitate de soluţie, temperatură, reactivi etc.) trebuie respectate întocmai şi la executarea măsurătorii probei necunoscute.

● **Colorimetre cu celulă fotoelectrică (fotocolorimetre).** Fotometrele vizuale cu filtre selective de lumină deşi sînt destul de simple şi comode în lucru, totuşi datorită posibilităţilor limitate ale ochiului de a percepe diferenţele mici în intensitatea de iluminare ale cîmpului optic, se folosesc din ce în ce mai puţin. La aceasta contribuie şi faptul că sînt destul de obositoare cînd se lucrează în serie.

Pentru mărirea preciziei şi eliminarea subiectivităţii observaţiei vizuale se folosesc *colorimetre cu celulă fotoelectrică.*

Celulele fotoelectrice transformă energia luminoasă în energie electrică. *Fotocurentul* care ia naştere se măsoară cu un galvanometru de sensibilitate mare.

Celulele fotoelectrice folosite în colorimetrie (fig. 132) sînt alcătuite dintr-un strat subţire de seleniu *1* care prezintă proprietăţi semiconductoare, depus pe o plăcuţă metalică din fier *2* şi acoperit cu o foiţă foarte subţire (transparentă) din aur *3*. Plăcuţa de fier şi foiţa de aur sînt unite printr-un circuit exterior în care este intercalat un instrument de măsură *4* foarte sensibil. Acesta, de obicei, un galvanometru cuplat eventual cu un sistem de amplificare (amplificator) poate măsura curentul foarte slab care apare în momentul în care lumina, pătrunzînd prin foiţa de aur face ca stratul de seleniu să emită electroni. Curentul fotoelectric care ia naştere este proporţional cu intensitatea I a radiaţiei incidente.

● **Fotocolorimetrul Lange** foloseşte două fotocelule al căror curent este trecut în opoziţie printr-un galvanometru care serveşte ca instrument de nul. Schematic acest aparat poate fi reprezentat ca în figura 133. Cele două fascicule de lumină produse de sursa S devin paralele prin intermediul lentilelor L_1 şi L_2, iar apoi după ce trec prin filtrele F_1 şi F_2, străbat cuvele C_1, umplută cu soluţia de analizat, şi C_2 cu proba martor (de obicei solventul).

Fasciculele luminoase trec prin cele două celule fotoelectrice, FC_1 şi FC_2, iar curenţii formaţi ajung la galvanometrul G, utilizat ca instrument de nul. Pentru compensarea asimetriei dintre cele două celule, în drumul razelor ce străbat cuva C_2 se introduce o diafragmă D_2, reglabilă (analoagă celor din aparatele fotografice iris sau ca cea din figura 131).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calibrare, în ambele cuve se introduce dizolvant (sau proba martor) și se aduce acul sau spotul luminos al galvanometrului la zero. Prin introducerea probei de analizat în cuva C_2, intensitatea fluxului luminos, ce cade pe fotocelula FC_2, scade datorită absorbției produsă de soluția colorată, iar galvanometrul indică o deviație.

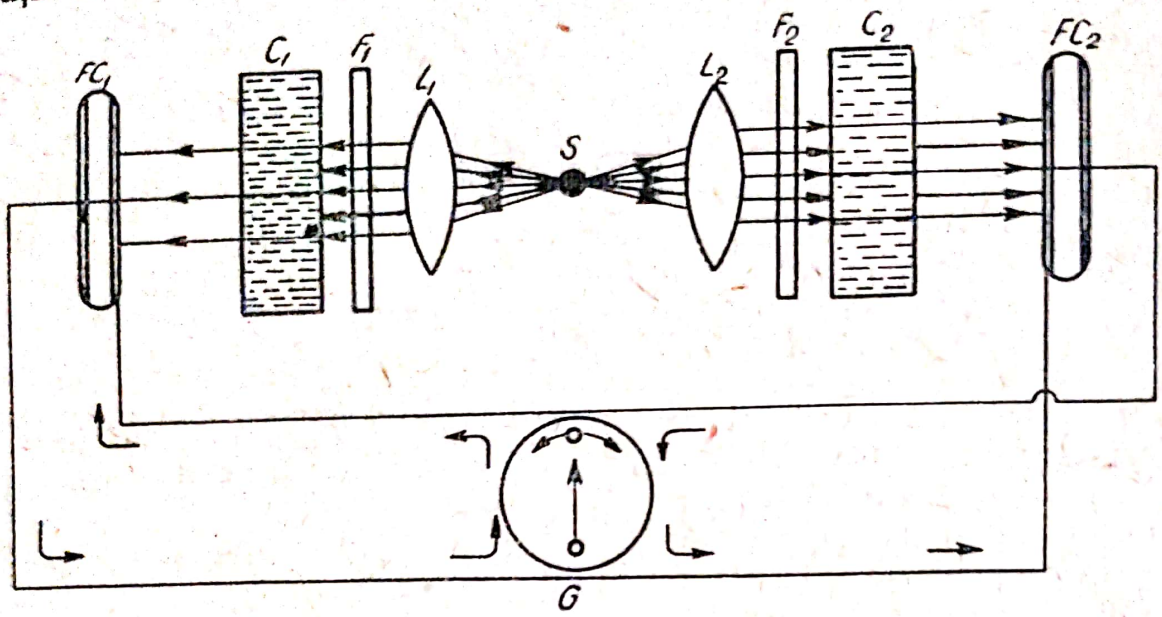


Fig. 133. Schema de principiu a fotocolorimetrului Lange.

Prin micșorarea deschiderii diafragmei, D_1, se reduce intensitatea fluxului luminos ce trece prin cuva cu dizolvant sau probă martor pînă la anularea deviației galvanometrului. Diafragma D_1 este acționată de un tambur, prin intermediul unei pîrghii care este etalonată direct în transmisii sau extincții.

2) *Spectrofotometrie*

Metodele spectrofotometrice reprezintă metodele de analiză care se bazează pe măsurarea instrumentală a absorbției radiației luminoase.

La baza metodelor spectrofotometrice stă relația de bază a absorbțiometriei :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

care, pentru o anumită substanță, arată o directă proporționalitate între absorbanța A și concentrația C a soluției (pentru o grosime constantă a stratului de soluție absorbantă).

Metode spectrofotometrice directe. În principiu, determinarea concentrației unei probe necunoscute x poate fi efectuată prin măsurarea absorbanței soluției și compararea acesteia cu absorbanța unei soluții standard s măsurată în condiții identice cu proba de analizat.

Pentru cele două soluții se poate scrie :

$$A_x = \varepsilon_x \cdot l_x \cdot C_x$$

și :

$$A_s = \varepsilon_s \cdot l_s \cdot C_s,$$

în care x și s se referă la proba necunoscută și respectiv soluție standard.

Scanned with OKEN Scanner

Dat fiind că măsurătorile se referă la aceeași substanță absorbantă, $\varepsilon_x = \varepsilon_s$, iar dacă cuva de măsurare este aceeași $l_x = l_s$. Atunci :

$$\frac{A_x}{A_s} = \frac{C_x}{C_s},$$

de unde se poate calcula concentrația probei necunoscute :

$$C_x = C_s \cdot \frac{A_x}{A_s}.$$

În cazul analizelor de serie mare este de preferat a se construi o *curbă etalon* (standard) sau *curbă de etalonare.*

O astfel de curbă se obține prin măsurarea absorbanțelor unei serii de soluții standard (de concentrații riguros cunoscute), în domeniul de concentrații în care se găsește și proba necunoscută.

Fiecare soluție standard trebuie să fie preparată în aceleași condiții ca și proba de analizat.

Astfel, vor fi adăugați toți reactivii în ordinea (dacă aceasta are importanță) și cantitățile necesare. De asemenea vor fi parcurse toate etapele care sînt implicate în cazul probei de determinat.

Valorile absorbanțelor se reprezintă apoi grafic funcție de concentrațiile standardelor.

Concentrația probei necunoscute C_x se citește din graficul curbei de etalonare, prin interpolarea valorii absorbanței A_x.

Înaintea utilizării unei metode spectrofotometrice directe, la analiza unui compus trebuie luați în considerație o serie de factori, care afectează măsurătorile, și anume :

1) **Alegerea lungimii de undă.** Întrucît fiecare soluție colorată prezintă o absorbție selectivă la anumite lungimi de undă ale spectrului de radiații, este necesar să se cunoască sau să se determine mai întîi spectrul de absorbție al soluției absorbante respective, într-un domeniu cît mai larg al lungimilor de undă.

În general, măsurătorile se vor efectua la o lungime de undă la care absorbția compusului de determinat prezintă un maxim („pic"). La această lungime de undă λ_{max}, se obține cea mai mare variație a absorbanței cu concentrația și deci o mare sensibilitate a metodei. Adeseori curba de absorbție este aplatizată în domeniul maximului de absorbție, astfel încît erorile sînt date de posibilitățile limitate ale aparaturii de a selecta radiații manocromatice de anumite lungimi de undă.

2) **Influența diferiților factori asupra absorbanței.** Un număr de factori, cum ar fi : *p*H-ul soluției, natura solventului, temperatura, prezența unor ioni interferenți etc., pot adesea influența absorbanța. Efectele acestor influențe trebuie cunoscute și eliminate sau menținute constante.

3) **Durata formării și stabilitatea culorii.** În cele mai multe cazuri speciile colorate se formează foarte rapid, sînt însă și cazuri cînd formarea culorii necesită un timp mai lung. Acest timp este necesar a fi cunoscut.

La fel de importantă este și cunoașterea timpului de stabilitate a culorii, întrucît sînt și unele substanțe, care datorită unor reacții secundare ce au loc în timp, se decolorează treptat modificîndu-se absorbanța soluției. Acest efect trebuie determinat, iar citirea absorbanței să se facă la momentul în care coloratia prezintă absorbanță maximă.

Scanned with OKEN Scanner

4) **Respectarea legilor absorbției.** După stabilirea tuturor condițiilor de lucru într-o metodă spectrofotometrică directă este necesară obținerea unei curbe de etalonare prin utilizarea unei serii de soluții standard de concentrații cunoscute.

Așa cum s-a arătat anterior o serie de fenomene pot duce la abateri de la legile absorbției pe anumite domenii ale concentrației. Din aceste motive este necesară determinarea prealabilă a domeniului de linearitate al curbei de etalonare și trasarea grafică a acestei curbe, din care apoi, prin interpolarea valorii absorbanței probei necunoscute, se determină (din curbă) valoarea concentrației probei de analizat.

Titrarea spectrofotometrică poate fi utilizată pentru orice reacție în care titrantul, componentul de titrat sau produsul de reacție prezintă absorbție optică într-un domeniu al lungimii de undă accesbil (funcție de aparatura cu care se lucrează) și dacă absorbția molară are o valoare suficient de mare.

În unele cazuri, în care nici unul dintre componenții implicați în reacția de titrare nu absorb satisfăcător, se poate adăuga un indicator care absoarbe și care determină astfel punctul final al titrării prin modificarea absorbanței indicatorului.

Absorbanța se măsoară după fiecare adăugare a titrantului, pe toată durata titrării pînă după punctul de echivalență. Rezultatele se reprezintă apoi grafic în coordonatele : absorbanță *(A)* — volum de titrant adăugat *(V)*. În figura 134 sînt indicate tipurile de curbe de titrare spectrofotometrice. Curba *a* reprezintă o titrare în care absoarbe numai titran-

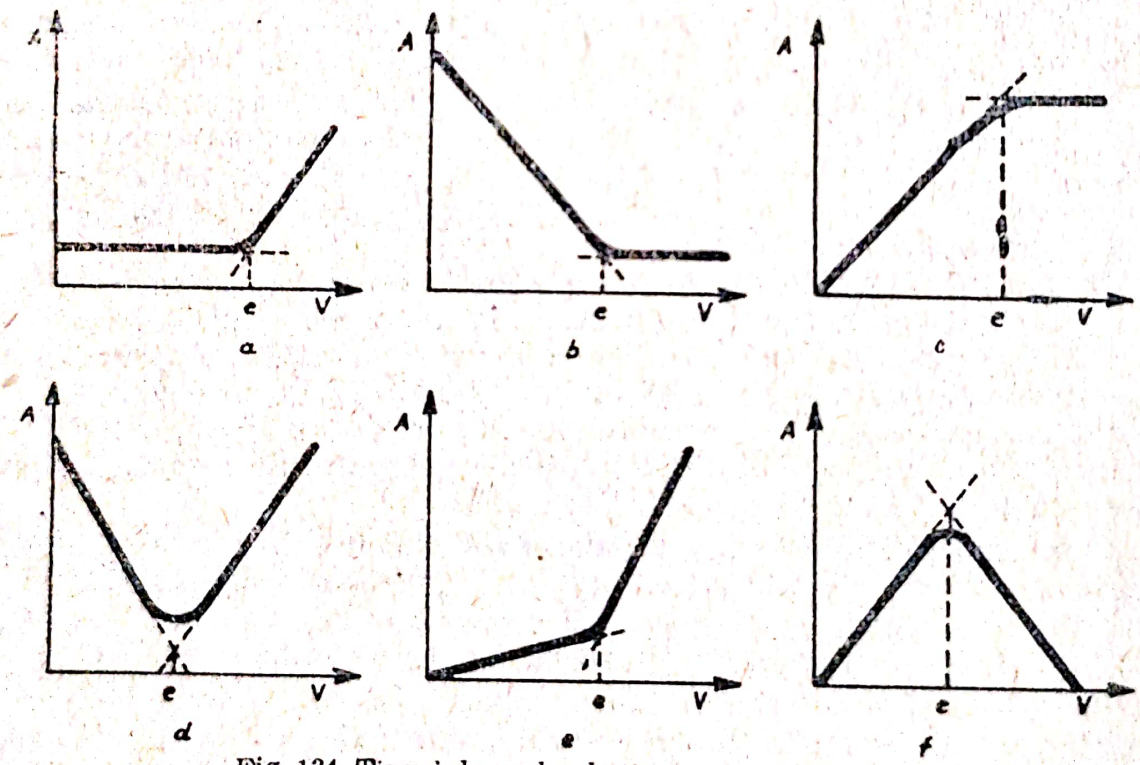


Fig. 134. Tipuri de curbe de titrare spectrofotometrică.

tul ; curba *b*, o titrare în care absoarbe numai compusul de titrat, iar curba *c*, o titrare în care absoarbe numai produsul de reacție. Curbele de tip *d* sînt caracteristice titrărilor spectrofotometrice în care absorb ambii componenți care reacționează ; în curba *e* absorb atît titrantul cît și produsul de reacție, dar au coeficienți molari de absorbție diferiți. Curba *f*

Scanned with OKEN Scanner

se produce la titrări spectrofotometrice, în care se formează ca produşi de reacţie, compuşi succesivi şi în care numai unul dintre aceşti compuşi absorb. Maximul obţinut în acest caz reprezintă transformarea completă în specia absorbantă.

În figura 135 este reprezentată curba de titrare spectrofotometrică a unui acid cu o bază, în prezenţa unui indicator, cum ar fi fenolftaleina (curba neîntreruptă) şi curba de titrare a unei baze cu un acid (curba punctată) utilizînd acelaşi indicator. Curbe de tipul celei punctate din figura 135 poate reprezenta, de asemenea, o titrare a unui amestec de doi componenţi, în care primul nu absoarbe, iar al doilea absoarbe, cum ar fi de exemplu titrarea unui amestec de Bi(III) şi Cu(II) cu EDTA. (Acid etilendiamintetraacetic).

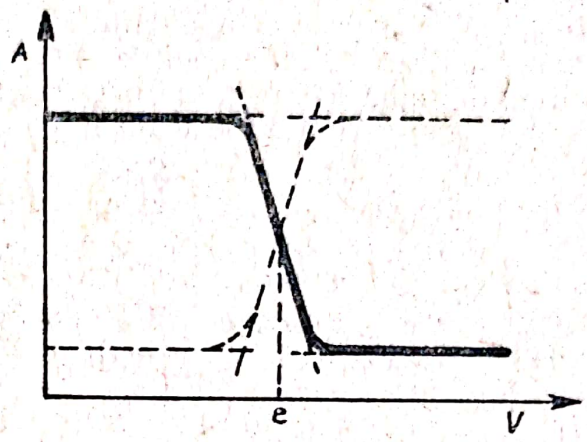


Fig. 135. Curba de titrare spectrofotometrică a unui acid cu o bază.

În mod obişnuit curbele de titrare spectrofotometrice aşa cum se observă şi din figura 134, prezintă o rotunjire a curbei în regiunea punctului de echivalenţă (e).

În aceste cazuri, volumul de echivalenţă se determină prin extrapolarea dreptelor şi proiectarea intersecţiei acestora.

Dacă volumul de titrant utilizat este apreciabil în raport cu volumul iniţial al soluţiei, este necesară efectuarea corecţiei de volum asupra absorbanţei măsurate. Aceasta poate fi efectuată prin înmulţirea absorbanţei măsurate cu $(V_0+V)/V_0$, în care V_0 reprezintă volumul iniţial de soluţie, iar V, volumul total de titrant adăugat, pentru fiecare punct al titrării la care s-a măsurat absorbanţa.

Efectul diluţiei poate fi eliminat sau mult diminuat, prin utilizarea unor soluţii de titrant mai concentrate (cel puţin de zece ori mai concentrate decît soluţiile care urmează a fi titrate).

Determinarea punctului de echivalenţă, în cazul în care se utilizează un indicator în titrări acido-bazice, depinde de *p*H-ul punctului de echivalenţă cît şi de domeniul de viraj al indicatorului. Aceştia se vor alege după aceleaşi criterii din volumetrie, respectiv după *p*H-ul ($-1\ g[H_3O^+] = pH$) de echivalenţă se găseşte la mijlocul domeniului de viraj al indicatorului, atunci punctul de echivalenţă se va afla la mijlocul distanţei dintre punctele de intersecţie ale extrapolărilor porţiunilor drepte ale curbei de titrare spectrofotometrică.

Titrările spectrofotometrice prezintă avantajul că prezenţa altor specii absorbante pot să nu interfere chiar cînd se găsesc în cantităţi relativ mari. De asemenea, măsurătorile nu sînt absolut necesare a fi făcute la lungimea de undă la care absorbţia este maximă, datorită faptului că schimbarea pronunţată a absorbanţei în jurul punctului de echivalenţă nu este influenţată prea mult de sensibilitatea măsurătorilor. Acest lucru reprezintă unul din marile avantaje ale titrărilor spectrofotometrice faţă de alte tipuri de titrări. Deoarece numai unul dintre speciile reactante sau produsul de reacţie este necesar să prezinte absorbţie optică, permite

Scanned with OKEN Scanner

extinderea determinărilor spectrofotometrice la foarte multe substanţe care nu absorb.

Analiza amestecurilor de substanţe absorbante. În spectrofotometrie uneori este posibilă măsurarea mai multor componenţi dintr-o aceeaşi soluţie.

În cazul în care maximele de absorbţie a doi componenţi, X şi Y, se găsesc la lungimi de undă mult diferite, astfel încît, la o lungime de undă, λ_1 să absoarbă doar componentul X, iar la o altă lungime de undă, λ_2 să absoarbă doar componentul Y este posibilă determinarea fiecărui component din amestec, prin măsurarea absorbţiei probei la cele două lungimi de undă caracteristice fiecărui component din amestec.

Analiza a două specii absorbante dintr-un amestec, în cazul în care la lungimile de undă ale maximelor de absorbţie λ_1 şi λ_2, atît componentul X cît şi Y, absorb, poate fi efectuată, prin rezolvarea unui sistem de două ecuaţii cu două necunoscute.

În acest caz, absorbanţa totală, la fiecare din cele două lungimi de undă este dată de suma absorbanţelor fiecărui component din soluţie :

$$A_{(\lambda_1)} = \varepsilon_{X(\lambda_1)} \cdot l \cdot C_{X(\lambda_1)} + \varepsilon_{Y(\lambda_1)} \cdot l \cdot C_{Y(\lambda_1)}$$

$$A_{(\lambda_2)} = \varepsilon_{X(\lambda_2)} \cdot l \cdot C_{X(\lambda_2)} + \varepsilon_{Y(\lambda_2)} \cdot l \cdot C_{Y(\lambda_2)},$$

în care :

$A_{(\lambda_1)}$ este absorbanţa măsurată la λ_1 ;

$A_{(\lambda_2)}$ — absorbanţa măsurată la λ_2 ;

$\varepsilon_{X(\lambda_1)}$ şi $\varepsilon_{Y(\lambda_2)}$ — absorbtivitatea molară a componentei X la λ_1 şi respectiv λ_2 ;

$\varepsilon_{Y(\lambda_1)}$ şi $\varepsilon_{Y(\lambda_2)}$ — absorbtivitatea molară a componentei Y la λ_1 şi respectiv λ_2 ;

C_X şi C_Y — concentraţiile molare ale componentei X şi respectiv Y ;

l — grosimea stratului absorbant.

Rezolvarea sistemului respectiv de ecuaţii, dau concentraţiile molare ale celor două componente din amestec.

Absorbtivităţile molare se obţin, în prealabil, prin măsurările unor soluţii pure de X sau Y la cele două lungimi ale maximelor de absorbţie.

Situaţiile se simplifică în cazurile în care absorbţia parţială a ambilor componenţi se întîlneşte numai la una dintre cele două lungimi de undă ale maximelor de absorbţie.

Teoretic acest procedeu poate fi extins şi la sisteme cu multe componente, dar rezultate mulţumitoare se obţin numai în cazul amestecurilor binare şi eventual ternare.

Aparatură. Aparatele folosite în spectrofotometrie poartă denumirea de *spectrofotometre*. Acestea sînt instrumente pentru măsurarea absorbanţei sau transmitanţei, funcţie de lungimea de undă, sau pentru o lungime de undă dată.

Spectrofotometrele pot fi clasificate după modul de aflare al rezultatelor măsurătorilor, în :

— spectrofotometre manuale ;

— spectrofotometre înregistratoare.

Scanned with OKEN Scanner

Acestea mai pot fi, de asemenea, clasificate funcție de domeniul din spectru *(UV, V* sau *IR)* pentru care au fost realizate.

În general, spectrofotometrele pentru diferitele domenii spectrale sînt construite după aceleași principii, diferite fiind doar unele caracteristici și performanțe ale pieselor componente.

În funcție de modul în care se măsoară absorbanța optică, din punct de vedere constructiv au fost realizate două tipuri principale de spectrofotometre :

— spectrofotometre cu monofascicul ;

— spectrofotometre cu dublu fascicul.

În general, aparatele cu monofascicul, în mod obișnuit, operează manual, radiațiile trecînd succesiv prin cuva cu *probă martor* (care conține toate componentele ce se adaugă probei de analizat, cu excepția componentei care urmează a fi analizată), apoi prin cuva cu *probă de analizat.* Deoarece în cazul aparatelor cu monofascicul, durata efectuării unei măsurători este relativ mare, în ultimul timp acestea tind a fi înlocuite treptat cu spectrofotometrele cu dublu fascicul. La acestea, două fascicule de radiații identice trec simultan, sau alternativ, prin ambele cuve (cu martor și probă), determinîndu-se direct raportul celor două intensități ale radiațiilor absorbite. În general, în cazul spectrofotometrelor cu dublu fascicul, spectrele de absorbție se și înregistrează automat.

Atît aparatele cu monofascicul, cît și cele cu dublu fascicul, care operează în diferite regiuni ale spectrului, conțin cîteva elemente esențiale grupate într-o *parte optică* și o *parte electrică,* așa cum sînt reprezentate în schema bloc din figura 136.

Componentele esențiale ale unui spectrofotometru sînt :

1) o sursă continuă de radiație luminoasă care să acopere regiunea din spectru pentru care a fost conceput să opereze aparatul respectiv.

2) un monocromator care să izoleze o bandă de lungime de undă cît mai îngustă.

3) cuvele pentru probe.

4) un detector care convertește energia radiantă într-un semnal electric.

5) un amplificator cu circuite electrice asociate care amplifică semnalul electric.

6) un sistem de citire a datelor care măsoară semnalul electric și eventual îl înregistrează grafic.

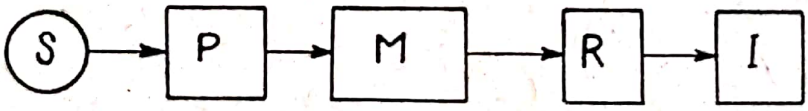


Fig. 136. Schema bloc a spectrofotometrelor :
S — sursa de radiație; *P* — proba de analizat; *M* — monocromator; *R* — receptor; *I* — înregistrator.

● **Spectrofotometre.** În principiu, acestea sînt niște colorimetre care fac determinări în lumină monocromatică a cărei frecvență se poate varia continuu.

Sursele de radiații pot fi diferite. Pentru domeniul *UV, V* și *IR* (apropiat) poate fi folosit becul cu filament de wolfram ; lămpile de hidrogen sau cu vapori de mercur pentru domeniul *UV,* iar pentru domeniul *IR* — surse de radiații din substanțe solide încălzite electric la 1 000—1 500 °C.

Scanned with OKEN Scanner

Din ultima categorie fac parte *lămpile Globar* (filament gros de silită — carbură de siliciu) și *lămpile Nernst* (filament gros de oxizi ai metalelor rare). Pentru o funcționare bună, tensiunea aplicată trebuie să fie constantă (acumulatori sau stabilizatori de tensiune).

Monocromatorul, este un dispozitiv care realizează selectarea succesivă a radiațiilor cu lungimi de undă diferite. Din punct de vedere constructiv acesta poate fi cu prismă, cu rețea sau mixt.

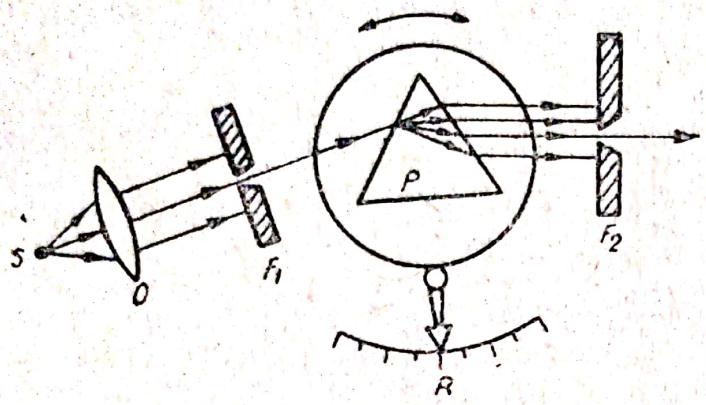


Fig. 137. Schema de principiu a monocromotorului cu prismă.

Prin simpla schimbare a unghiului de incidență a radiației pe prismă sau rețea se pot izola benzi spectrale foarte înguste. Se obțin astfel radiații de puritate spectrală mult mărită față de cele la care se ajunge cu ajutorul filtrelor, pentru domeniile *UV*, *V* și *IR*.

În cazul *monocromatorului cu prismă* (fig. 137) fasciculul luminos emis de sursa *S*, este transformat în raze paralele de sistemul optic *O*, după care cu ajutorul unei fante de intrare F_1 se selectează numai un fascicul îngust de radiații paralele, care este supus dispersiei prin intermediul prismei *P*. După dispersare se obțin o infinitate de fascicule de radiații monocromatice. Pentru alegerea unei radiații de o anumită lungime de undă se rotește blocul prismei cu ajutorul unui dispozitiv special astfel ca radiația de lungime de undă dorită să cadă pe fanta de ieșire F_2. Deplasarea blocului prismei poate fi urmărită pe o scală gradată *R*, calibrată în lungimi de undă.

O mai bună dispersie a radiațiilor poate fi realizată cu ajutorul unor *rețele de difracție*, alcătuite dintr-o placă de sticlă sau metal pe care sînt trasate un număr mare de zgîrieturi sau trepte paralele și echidistante care produc o dispersare a radiației incidente în radiații de lungimi de undă diferite.

Cuvele pentru probe, utilizate pentru domeniul vizibil, sînt confecționate din sticlă, cele pentru ultraviolet, din cuarț sau sticlă specială, iar pentru infraroșu, din anumite săruri minerale, cum ar fi KBr sau CaF_2.

Dimensiunile cele mai frecvent utilizate sînt de 1 cm, între fețe, dar se găsesc și alte dimensiuni variind de la cîteva fracțiuni de milimetru pînă la 10 cm sau chiar mai mult, în cazul soluțiilor foarte slab colorate.

Detectorul de radiații, care face legătura între partea optică și partea electrică a unui spectrofotometru, în general, este format dintr-o celulă fotoelectrică (v. fig. 132). Aceasta transformă energia radiantă în energie electrică.

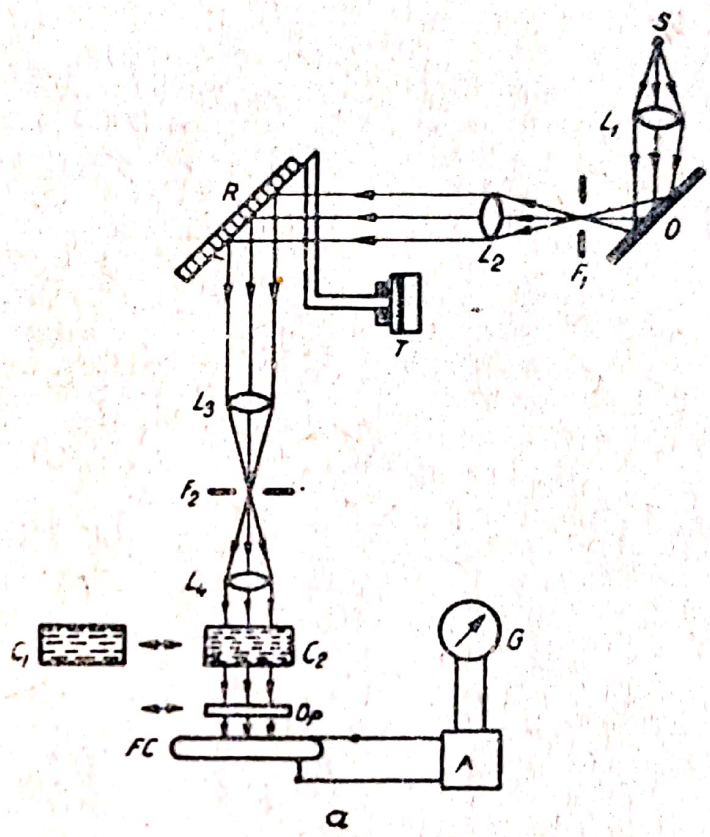
Amplificatorul și *sistemul de citire* sau *înregistrare* a datelor face posibilă măsurarea semnalului electric prin amplificarea și afișarea acestuia.

● **Spectrofotometrul Spekol** este foarte mult utilizat în numeroase laboratoare. Este un spectrofotometru cu monofascicul a cărui schemă de principiu este dată în figura 138.

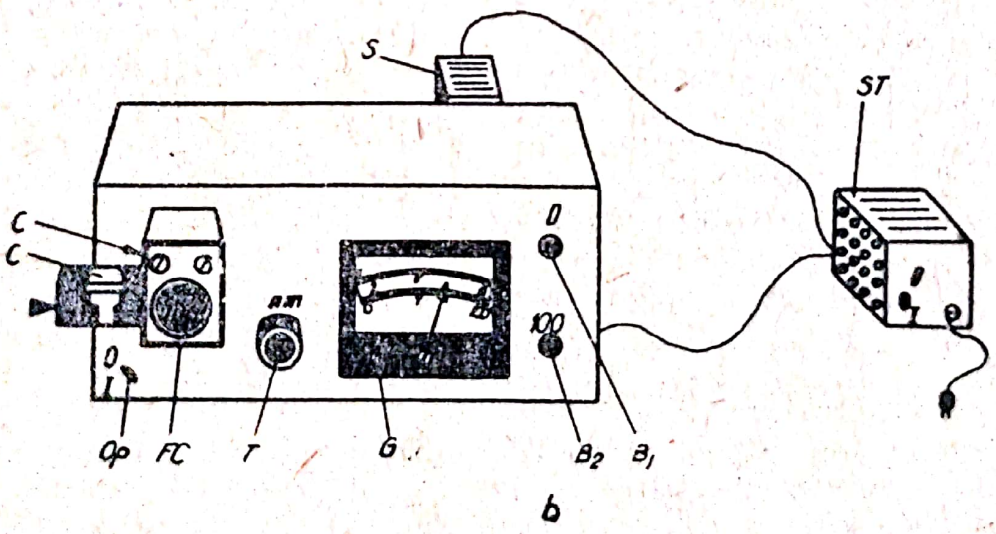
Sursa de radiație *S* emite un fascicul luminos care ajunge prin intermediul unei lentile condensatoare L_1 la oglinda *O*, care reflectă total ra-

Scanned with OKEN Scanner

diaţiile către fanta de intrare în aparat F_1. Radiaţiile sînt transformate în raze paralele de sistemul optic L_2 şi dirijate către monocromatorul format dintr-o reţea de difracţie R, a cărei poziţie poate fi modificată cu ajutorul unui tambur T, gradat în nm. Acesta permite fixarea lungimii de undă a radiaţiei la care soluţia cercetată prezintă maximum de absorbţie.



a



b

Fig. 138. Spectrofotometrul Spekol :
a — schema de principiu;
b — aspect exterior.

De la reţeaua de difracţie, fasciculul luminos este focalizat cu ajutorul lentilei L_3, către fanta de ieşire a monocromatorului F_2, apoi prin intermediul lentilei L_4 este trecut prin una din cuvele C_1 cu proba de analizat sau C_2 cu proba martor (solvent). Radiaţia transmisă este îndreptată, prin intermediul unui obturator (închizător) O_p către celula fotoelectrică FC care transformă energia radiantă în energie electrică. Aceasta, amplifi-

Scanned with OKEN Scanner

cată cu ajutorul amplificatorului tranzistorizat A, este măsurată de galvanometrul G, etalonat în extincții și transmisii procentuale.

Pentru evitarea unor neajunsuri date de fluctuațiile de tensiune ale rețelei electrice, aparatul este dotat și cu un stabilizator de tensiune ST, care alimentează atît lampa sursei de radiații cît și amplificatorul.

Modul de lucru poate fi urmărit prin intermediul figurii 138, *b*.

Se introduce în priză fișa stabilizatorului de tensiune ST și se comută întrerupătorul stabilizatorului pe poziția deschis (I) cînd se aprinde lampa sursei de lumină S. După 5—10 min (timp necesar încălzirii aparatului și intrării în regim normal de lucru) se corectează poziția de „zero" a galvanometrului G cu ajutorul butonului B_1 (din dreapta sus) care are în dreptul său indicația *0*. Atunci cînd se face această operație obturatorul O_p trebuie să fie închis (poziția 0). Se așază în lăcașurile corespunzătoare cuvele C_1 și C_2 cu proba de analizat și solvent (probă martor), apoi se potrivește din tambur lungimea de undă la care se efectuează măsurătoarea. Cînd în drumul fasciculului luminos se găsește cuva cu solvent, iar obturatorul este deschis (poziția I), acul instrumentului de măsură trebuie să indice valoarea 100 pe scara transmisiilor (cea de jos). Această valoare se corectează cu ajutorul butonului B_2 (din dreapta, jos) care are în dreptul său indicația 100.

Se închide obturatorul O_p (poziția 0) cînd acul galvanometrului revine la valoarea zero a transmisiei (dacă acul nu revine la valoarea zero înseamnă că operațiile anterioare nu au fost făcute corect și atunci se repetă calibrarea).

Cînd se introduce în drumul fasciculului luminos cuva cu proba de analizat și se deschide obturatorul, o parte din energia radiantă este absorbită de soluția colorată, iar o altă parte se transmite la fotocelula FC. Aceasta poate fi măsurată cu galvanometrul G, în transmisii (scara de jos) sau extincții (scara de sus).

În cazul în care se urmărește trasarea unui spectru de absorbție este necesară compensarea probelor martor (aducerea acului galvanometrului la 0 și 100) pentru fiecare lungime de undă din domeniul vizibil la care se face măsurătoarea.

După fiecare citire efectuată este indicată ținerea obturatorului, pe poziția 0 (închis). Aceasta pentru a feri fotocelula de la o uzură intensivă.

● **Spectrofotometrul VSU-1** este un aparat cu monofascicul, care poate fi folosit atît în vizibil, prin folosirea unei lămpi cu filament de wolfram, cît și în ultraviolet cînd se utilizează o lampă de hidrogen.

În principiu schema optică a acestui spectrofotometru, a cărui monocromator prezintă un sistem de prisme ce poate acoperi domeniul UV și V, poate fi reprezentată ca în figura 139.

Radiația luminoasă de o anumită lungime de undă selectată de monotamburul T (care permite și citirea lungimii de undă pe scara gradată R) pătrunde prin soluția care conține proba de analizat sau proba martor (solvent), apoi cade pe o celulă fotoelectrică FC. Fotocurentul care ia naștere se măsoară, prin compensare potențiometrică, cu ajutorul unui instrument de nul și se raportează la fotocurentul solventului determinat în condiții similare.

În această figură notațiile au aceeași semnificație ca și în cazul aparatelor descrise anterior.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru trasarea unui spectru se repetă măsurătorile pentru diverse lungimi de undă potrivite prin modificarea poziției prismei P, cu ajutorul tamburului T.

Aceste aparate de mare precizie sînt foarte utile, totuși nu sînt comode cînd este necesară trasarea unui număr mare de spectre, deoarece,

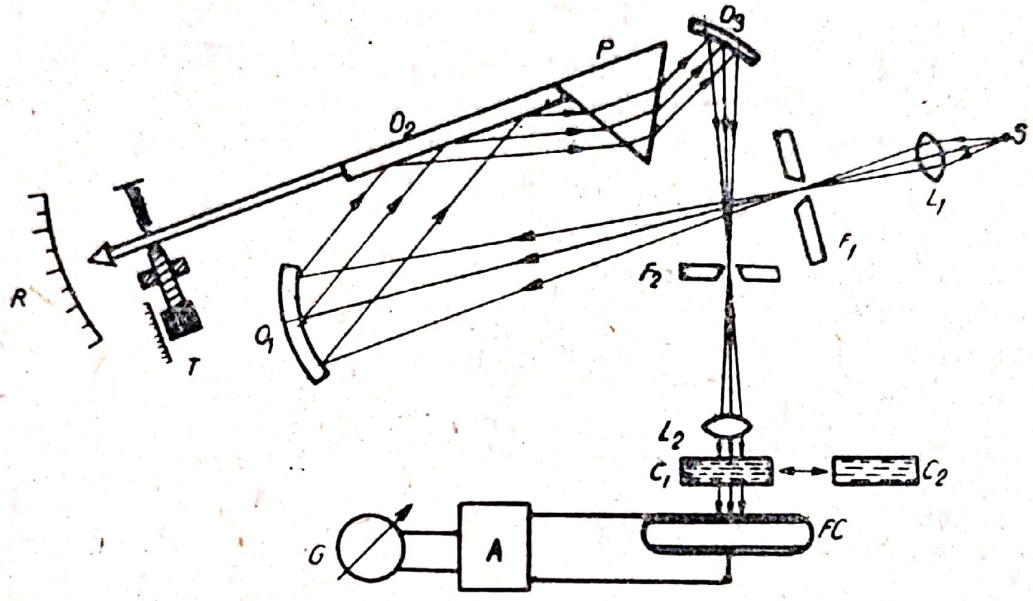


Fig. 139. Schema de principiu a spectrofotometrului VSU-1.

determinarea spectrului punct cu punct devine o operație migăloasă și obositoare.

● **Spectrofotometrul cu înregistrare automată,** reușește să determine și să înregistreze cîteva zeci de puncte pe secundă astfel încît spectrul este trasat practic continuu pe un domeniu larg al lungimilor de undă. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea aparatelor cu dublu fascicul.

Un aparat cu monofascicul de genul celor descrise anterior nu ar putea fi utilizat, deoarece ar fi necesare alternarea rapidă a cuvelor cu solvent și probă, în drumul fasciculului luminos, lucru dificil de realizat.

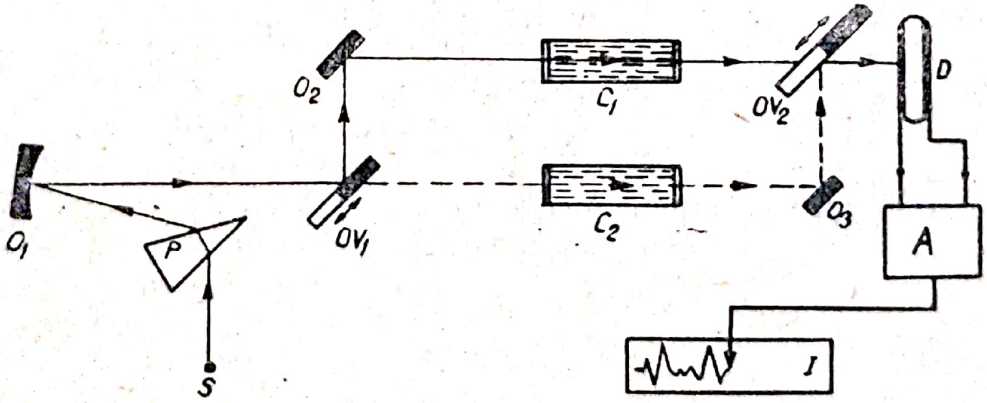


Fig. 140. Schema de principiu a unui spectrofotometru înregistrator.

● **Aparatele cu dublu fascicul** mențin cuvele în poziții fixe, dar lasă să treacă în același timp sau succesiv, cîte un fascicul de lumină prin fiecare cuvă. Acest lucru se poate realiza cu ajutorul unor oglinzi vibratoare OV_1 și OV_2 (fig. 140) care prin mișcări continue fac ca radiația să cadă al-

ternativ pe proba C_1, respectiv pe celula de referinţă, C_2. Radiaţiile transmise cad apoi pe detectorul D (care poate fi o fotocelulă), iar semnalele acestuia după ce trec prin sistemul de amplificare, A, sînt înregistrate de înregistratorul I. Deplasarea hîrtiei pe care se face înregistrarea spectrului este sincronizată cu mişcarea uniformă a prismei P, a monocromatorului, care selectează lungimile de undă (cu ajutorul unor motoraşe).

Diverse firme produc o gamă largă de asemenea aparate moderne, în prospectele cărora se dau indicaţii asupra principiului de funcţionare şi al modului de lucru. În tabela 14 se dau caracteristicile tehnice ale cîtorva asemenea aparate.

Tabela 14

Caracteristicile principale ale unor spectrofotometre înregistratoare

Denumirea	Principiul	Monocromator	Domeniul
Beckman DB	Dublu fascicul	Prismă	200— 770 nm
PYE Unicam SP-1800	Dublu fascicul	Reţea de difracţie	190— 700 nm
Perkin Elmer UV-350	Dublu fascicul	Două prisme	175—2 700 nm
Hitachi EPS-3	Dublu fascicul	Prismă	200— 800 nm
Carl Zeiss Jena UR-20	Dublu fascicul	Trei prisme	200—2 500 nm

e. Prepararea probelor pentru analiză

În foarte puţine cazuri, probele pot fi analizate spectrofotometric, direct, fără un pretratament chimic prealabil. De cele mai multe ori separarea sau mascarea unor interferenţe este absolut necesară. Transformarea componentei de analizat într-o specie absorbantă într-un domeniu convenabil al spectrului este de asemenea o operaţie absolut necesară în analiza absorbţiometrică.

Unele elemente prezintă o absorbţie pronunţată în vizibil sau ultraviolet numai într-o anumită stare de oxidare, astfel încît o etapă preliminară în pregătirea probei pentru analiză o prezintă reacţia redox respectivă. Astfel, spre exemplu, manganul este adesea determinat printr-o metodă absorbţiometrică, după o prealabilă oxidare a acestuia la Mn(VII) cu un oxidant adecvat :

$$Mn^{2+} + 4\,H_2O \overset{-5e^-}{\rightleftharpoons} MnO_4^- + 8\,H^+$$

Soluţia de culoare violetă a ionilor MnO_4^- se măsoară apoi la aproximativ 525 *nm*, unde prezintă un maxim de absorbţie.

Într-un mod asemănător se determină şi cromul după oxidarea la Cr(VI).

Trecerea componentei de analizat într-un compus absorbant este uneori posibilă prin utilizarea unor reactivi anorganici. De exemplu, fierul

poate fi determinat astfel datorită obținerii unei colorații roșii prin tratarea soluțiilor ferice cu sulfocianură :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [FeSCN]^{2+}$$

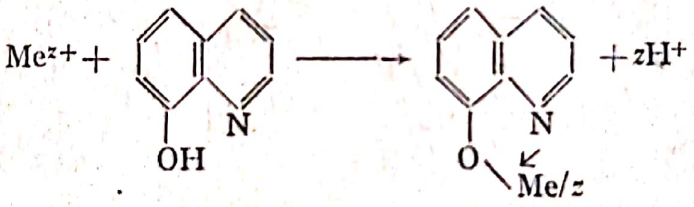
(Sistemul este mai complicat fiind posibilă și formarea unor combinații complexe superioare $[Fe(SCN)_n]^{(n-3)-}$ în care n poate ajunge pînă la 6). Un alt exemplu este obținerea aminei complexe de cupru intens colorate în albastru :

$$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+},$$

care permite determinarea Cu(II) din diferite aliaje.

Cea mai impresionantă varietate de combinații complexe colorate ale unor ioni metalici o prezintă însă reactivii organici, utilizați în special în analiza de urme.

În unele cazuri însă, complecșii cu reactivi organici prezentînd o solubilitate redusă în apă, de aceea este necesară utilizarea solvenților neapoși. Aceasta uneori face posibilă și separarea componentei de analizat, prin extracția complecșilor cu reactivi organici în solvenți neapoși. În unele cazuri favorabile, este posibil ca într-o singură etapă a analizei să se realizeze concentrarea metalului, separarea de interferențe și transformarea într-un compus absorbant. De exemplu, complexul format de 8-hidroxichinolina cu unii ioni metalici cum ar fi Fe^{3+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, solubili în cloroform :



Extracția acestui complex în cloroform sau alt solvent organic adecvat, în general, precede determinarea spectrofotometrică. Prin modificarea judicioasă a *p*H-ului soluției apoase, se poate realiza și o extracție selectivă a ionilor metalici dintr-un amestec.

În general, solventul utilizat în procedeele spectrofotometrice constituie o problemă importantă pentru diferitele domenii ale spectrului, întrucît solventul trebuie nu numai să dizolve proba, dar trebuie să nu prezinte o absorbție apreciabilă în domeniul lungimii de undă la care se efectuează determinarea.

Apa reprezintă cel mai important solvent, prin faptul că nu prezintă absorbție optică pe un larg domeniu al spectrului vizibil și în ultraviolet pînă la aproximativ 200 *nm*.

Hidrocarburile alifatice, metanolul, etanolul și eterul etilic sînt, de asemenea, frecvent utilizați ca solvenți pentru compuși organici în special pentru domeniul ultraviolet.

Pentru domeniul infraroșu problema solvenților este mult mai dificilă întrucît nu există nici un solvent care să poată acoperi întregul domeniu (deci să nu absoarbă în *IR*). Pentru anumite părți ale acestuia se utilizează tetraclorura de carbon și sulfura de carbon.

Datorită acestor probleme legate de lucrul cu soluții în *IR*, au fost investigate și realizate o serie de alte tehnici. Astfel, este utilizată bro-

Scanned with OKEN Scanner

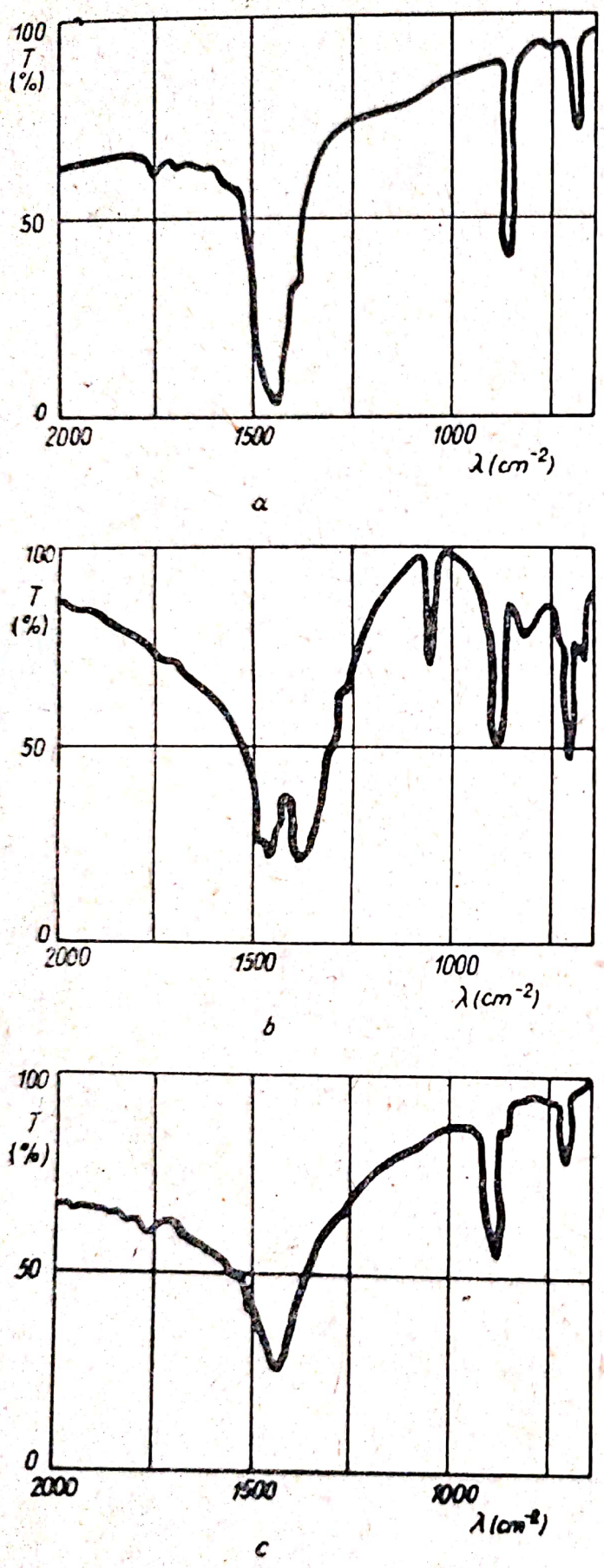


Fig. 141. Spectrele de absorbție în IR ale unor compuși anorganici.

mura de potasiu solidă (care nu absoarbe în *IR*) într-un amestec fin și omogen cu proba de analizat presată sub forma unei pastile mici.

Această pastilă solidă poate fi apoi plasată direct în drumul razelor și măsurată absorbția optică respectivă.

f. Aplicațiile analitice ale metodelor absorbțiometrice

1. IDENTIFICAREA CALITATIVĂ A SUBSTANȚELOR CHIMICE

Identificarea substanțelor chimice, pe baza colorațiilor caracteristice ale unor compuși, obținute cu anumiți reactivi reprezintă una dintre tehnicile curente utilizate în analiza calitativă.

Spectrul de absorbție al unui compus chimic însă, constituie un mod obiectiv de identificare calitativă a substanțelor chimice absorbante.

Pe baza *benzilor de absorbție* (a maximelor de absorbție) caracteristice ale unor substanțe cunoscute se pot trage concluzii asupra existenței sau absenței acestora într-o probă de analizat. *Spectrul de absorbție* poate fi considerat deci, ca o constantă fizică ce poate fi utilizată la caracterizarea unui compus chimic.

Spectrele de absorbție, în special cele din infraroșu, fiind mult mai detaliate și caracteristice, constituie una dintre căile cele mai sigure și rapide de control al purității unor reactivi și substanțe chimice.

Pentru exemplificare, în figura 141 sînt date spectrele

Scanned with OKEN Scanner

de absorbţie în infraroşu ale cîtorva compuşi anorganici. Astfel de spectre se găsesc, în momentul de faţă, catalogate pentru un număr foarte mare de substanţe putînd servi la identificarea unor substanţe prin simpla comparare a spectrelor de absorbţie respective.

2. DETERMINĂRI ABSORBŢIOMETRICE CANTITATIVE

● **Determinarea colorimetrică a *p*H-ului.** În domeniul chimiei soluţiilor, un rol deosebit de important are aciditatea sau bazicitatea mediului, care este dată de concentraţia ionilor de hidroniu din soluţie.

Metodele colorimetrice de măsurare a acidităţii soluţiilor se bazează pe proprietea unor substanţe, numite *indicatori,* de a-şi schimba coloraţia în funcţie de *p*H-ul soluţiei ($pH = -\log[H_3O^+]$).

În principiu, prin metoda colorimetrică de determinare a *p*H-ului, se compară culoarea soluţiei de măsurat, în care s-a adăugat o cantitate mică de indicator, cu culorile unei serii de soluţii etalon cu *p*H cunoscut, în care s-a adăugat aceeaşi cantitate de indicator.

Indicatorul trebuie ales astfel încît să prezinte o modificare a coloraţiei în domeniul de *p*H al probei de analizat. Pentru aceasta este necesară cunoaşterea cu aproximaţie a domeniului de *p*H în care se încadrează aciditatea probei necunoscute. În acest scop se poate utiliza hîrtie indicator ce acoperă diferite domenii de *p*H, cu o precizie de ±0,5 unităţi de *p*H.

Pentru a se încerca dacă indicatorul a fost bine ales se adaugă o picătură din soluţia de indicator într-o porţiune mică din proba de analizat şi se observă dacă se obţine o coloraţie intermediară domeniului de viraj al indicatorului.

În tabela 15 sînt daţi cîţiva indicatori folosiţi în mod curent în laborator şi care acoperă un larg domeniu de *p*H.

Tabela 15

Indicatori de pH

Denumirea	Intervalul de viraj (*p*H)	Schimbarea culorii
Acid picric	0,1— 0,8	incolor — galben
Albastru de timol	1,2— 2,8	roşu — galben
Albastru de bromfenol	3,0— 4,6	galben — albastru
Metiloranj	3,1— 4,4	roşu — galben
Roşu de metil	4,2— 6,2	roşu — galben
Turnesol	4,5— 8,3	roşu — albastru
Roşu de fenol	6,8— 8,4	galben — roşu
Roşu de crezol	7,2— 8,8	galben — roşu
Fenolftaleină	8,3—10,0	incolor — roşu
Timolftaleină	9,3—10,6	incolor — albastru

După găsirea domeniului de *p*H al probei de analizat se prepară o serie etalon de soluţii *tampon* cu *p*H-uri crescînde. În tabela 16 sînt indicate cîteva amestecuri tampon împreună cu domeniul de *p*H pe care îl acoperă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16

Amestecuri tampon universale

Soluţii iniţiale	Domeniul de *p*H
Hcl 0,2 *m* — Kcl 0,2 *m*	1,0 — 2,2
HCl 0,1 *m* — Ftalat acid de potasiu 0,1 *m*	2,2 — 4,0
NaOH 0,1 *m* — Ftalat acid de potasiu 0,1 *m*	4,0 — 6,0
Na_2HPO_4 0,2 *m* — Acid citric 0,1 *m*	2,2 — 8,0
KH_2PO_4 0,1 *m* — Borax 0,05 *m*	6,0 — 9,2
HCl 0,1 *m* — Borax 0,05 *m*	7,62— 9,24
Na_2CO_3 0,05 *m* — Borax 0,05 *m*	9,2 —11,0

Prin amestecarea acestor soluţii iniţiale în anumite proporţii (care în general se găsesc tabelate în diferite cărţi de constante analitice) se obţin soluţii tampon de *p*H-uri cunoscute. În tabela 17 sînt date, spre exemplu, soluţii tampon obţinute din fosfat disodic 0,2 *m* şi acid citric 0,1 *m*.

Tabela 17

Soluţii tampon de fosfat disodic — acid citric

*p*H	Volumul de soluţie (cm^3)	
	Na_2HPO_4 0,2 *M*	Acid citric 0,1 *M*
3,0	4,11	15,89
3,2	4,94	15,06
3,4	5,70	14,30
3,6	6,44	13,56
3,8	7,10	12,90
4,0	7,71	12,29
4,2	8,28	11,72
4,4	8,82	11,18
4,6	9,35	10,65
4,8	9,86	10,14
5,0	10,30	9,70
5,2	10,72	9,28
5,4	11,15	8,85
5,6	11,60	8,40
5,8	12,09	7,91
6,0	12,63	7,37
6,2	13,22	6,78
6,4	13,85	6,15
6,6	14,55	5,45
6,8	15,45	4,55
7,0	16,47	3,53
7,2	17,39	2,61
7,4	18,17	1,83
7,6	18,73	1,27
7,8	19,15	0,85
8,0	19,45	0,55

După prepararea soluţiilor tampon se introduc în eprubete identice volume constante (de exemplu, cîte 10 cm^3) din soluţiile tampon de *p*H-uri crescînde cu cîte 0,2 unităţi, iar apoi se adaugă la fiecare o aceeaşi cantitate (de exemplu 0,2 cm^3) din soluţia indicatorului ales, obţinîndu-se astfel o gamă de coloraţii ale soluţiilor.

Într-o eprubetă identică cu cele ale seriei etalon se adaugă o cantitate de soluţie de analizat egală cu cantitatea de soluţie tampon care s-a adăugat la prepararea seriei etalon şi o aceeaşi cantitate de indicator. Se com-

Scanned with OKEN Scanner

pară apoi vizual (după omogenizarea soluțiilor din eprubete) culoarea soluției de analizat cu culorile seriei etalon.

Se ia drept valoare a *p*H-ului soluției necunoscute, *p*H-ul soluției tampon care prezintă aceeași colorație ca și soluția de analizat.

Cînd culoarea soluției de analizat este cuprinsă între culorile a două etaloane se ia valoarea *p*H-ului prin interpolare.

Determinarea *p*H-ului pe această cale este îngreuiată dacă soluția de analizat este colorată sau tulbure.

Determinarea absorbțiometrică a cuprului din aliaje. Cele mai importante aliaje ale cuprului sînt *alamele* și *bronzurile* care au un conținut mare de cupru. Unele oțeluri rezistente la coroziune sau pentru construcții se aliază de asemenea cu pînă la 0,65% Cu. Determinarea rapidă a cuprului din aceste aliaje prezintă o deosebită importanță, deoarece o eventuală depășire a conținutului maxim admis de cupru pentru marca de aliaj programată determină schimbarea destinației șarjei.

Determinarea cuprului din aliaje se bazează pe formarea amoniacatului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ colorat intens în albastru.

În acest sens se cîntărește la balanța analitică aproximativă 1 g strujitură de alamă și se dizolvă într-o cantitate minimă de acid azotic 1 : 1. Se evaporă apoi pe o baie de nisip pînă la degajarea vaporilor nitroși, apoi după răcire se reia cu apă distilată și se aduce la semn într-un balon cotat de 1 litru. Din această soluție se iau probe pentru analiză (1 la 5 cm^3) care se introduc în baloane cotate de 100 cm^3, se adaugă cîte 10 cm^3 soluție de amoniac concentrat și se aduce la semn cu apă. Soluția obținută, colorată în albastru, se compară cu o serie de etaloane obținute prin introducerea în baloane de cîte 100 cm^3 a cîte 10 cm^3 soluție concentrată de amoniac și cantități variabile dintr-o soluție de sulfat de cupru care conține 0,1 mg cupru la 1 cm^3 (0,3930 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$/l) și aducerea la semn cu apă distilată.

Colorimetrarea se poate efectua prin compararea culorilor soluțiilor introduse în tuburi de sticlă sau eprubete de aceeași grosime sau prin măsurarea absorbanței la $\lambda_{max} = 580$ nm cu ajutorul unui spectrofotometru (sau folosind un filtru galben).

Determinarea absorbțiometrică a amoniacului din apele reziduale. În condițiile dezvoltării rapide a industriei chimice, poluarea apelor cît și controlul calității apelor reprezintă o problemă deosebit de importantă. Printre poluanții frecvent întîlniți în apele reziduale se află și amoniacul. Acesta poate fi determinat ușor chiar din soluții foarte diluate, printr-o metodă absorbțiometrică datorită colorației pe care o produce *reactivul Nessler*, cu amoniacul :

$$\underset{\text{Reactiv Nessler}}{2K_2[HgI_4]} + 3NaOH + NH_3 \rightarrow \left[\begin{array}{ccc} & Hg & \\ O & & NH_2 \\ & Hg & \end{array} \right] I + 7KI + 2H_2O.$$

Reactivul Nessler se prepară prin dizolvarea a 6 g $HgCl_2$ în 50 cm^3 apă distilată (lipsită de amoniac) la cald (80°C) și adăugarea a 7,4 g KI dizolvată în 50 cm^3 apă distilată. Precipitatul de HgI_2 format, se spală de cîteva ori prin decantare, apoi se dizolvă într-o mică cantitate de apă prin adăugarea a 5 g de KI cristalizat. Soluției de $K_2[HgI_4]$ obținute i se adaugă 20 g NaOH dizolvat într-o mică cantitate de apă și se aduce după răcire

Scanned with OKEN Scanner

la 100 cm^3 într-un balon cotat. Reactivul astfel obținut se păstrează într-o sticlă brună la loc întunecos.

Seria de soluții etalon se prepară în baloane cotate de 100 cm^3 prin adăugarea unor cantități diferite dintr-o soluție etalon care să conțină 0,005 mg NH_3/cm_3 (0,3147 g NH_4Cl p.a — uscată la 100 °C — în 1 000 cm^3 soluție care apoi se diluează de 20 de ori). În toate baloanele cotate se adaugă în exces o aceeași cantitate de *reactiv Nessler* (de exemplu 5 cm^3) și se aduc la semn cu apă. La fel se procedează și cu proba de analizat ce conține o cantitate necunoscută de NH_3. Deoarece ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} prezenți în ape împiedică determinarea amoniacului se adaugă în probe și 2—3 cm^3 soluție de sare Seignette (50 g tartrat dublu de sodiu și potasiu în 100 cm^3 apă fierbinte). Compararea intensității coloraților se face în eprubete de aceeași grosime.

Determinarea absorbțiometrică a unui amestec de permanganat și bicromat. Această metodă poate fi utilizată la determinarea manganului și cromului din oțeluri și se bazează pe oxidarea manganului și cromului la MnO_4^- și respectiv $Cr_2O_7^{2-}$.

Atît permanganatul cît și bicromatul absorb în domeniul vizibil, dar la două lungimi de undă diferite (545 și respectiv 435 nm) ceea ce face posibilă determinarea spectrofotometrică a celor doi ioni din aceeași soluție.

Soluțiile standard de permanganat se prepară dintr-o soluție standard de permanganat de potasiu de concentrație 0,01 *M*. Se introduc cu ajutorul unei pipete, în cinci baloane cotate de 100 cm^3 cîte 1 ; 2 ; 3 ; 4 și respectiv **5 cm^3 de soluție de $KMnO_4$ 0,01*M***, apoi în fiecare balon cotat cîte 10 cm^3 soluție H_2SO_4 25% și se aduc la semn cu apă distilată.

Soluțiile standard de bicromat se prepară dintr-o soluție standard de bicromat de potasiu de concentrație 0,02 *M*.

Se pipetează în cinci baloane cotate de 100 cm^3 cîte 2 ; 4 ; 6 ; 8 și respectiv 10 cm^3 soluție $K_2Cr_2O_7$ 0,02 *M*, apoi în fiecare balon cîte 10 cm^3 soluție H_2SO_4 25% și se aduc la semn cu apă distilată.

Trasarea curbelor de etalonare pentru fiecare din seriile de soluții standard de $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$ se efectuează prin măsurarea absorbanței *A* la $\lambda = 545$ nm, pentru permanganat și $\lambda = 435$ nm, pentru bicromat, iar apoi se reprezintă grafic *A*, în funcție de concentrațiile soluțiilor respective.

Proba necunoscută care conține în amestec MnO_4^- și $Cr_2O_7^{2-}$ se introduce într-un balon cotat de 100 cm^3 în care se adaugă 10 cm^3 soluție H_2SO_4 25% și se aduce la semn cu apă distilată.

Se citește apoi absorbanța soluției atît la 435 nm cît și la 545 nm, iar prin interpolare din curbele de etalonare se determină conținutul de permanganat și bicromat din proba necunoscută.

3. TURBIDIMETRIE ȘI NEFELOMETRIE

Metodele turbidimetrice și nefelometrice de analiză deși prezintă domenii de aplicații mai restrînse, permit determinarea concentrațiilor cu o exactitate și sensibilitate comparabilă cu metodele spectrofotometrice.

Turbidimetria și nefelometria se bazează pe fenomenele de absorbție sau difuziune ce se petrec la trecerea luminii printr-o soluție tulbure.

Scanned with OKEN Scanner

a. Fenomene optice la trecerea luminii prin soluții tulburi. Principiul metodelor turbidimetrice și nefelometrice

Cînd lumina străbate o soluție neomogenă (de exemplu dispersii coloide), razele se pot observa sub forma unei fîșii sau a unui con luminos. Acest fenomen care se numește *efect Tyndall*, poate fi ușor constatat atunci cînd o rază de lumină străbate o cameră întunecoasă în care se află fum sau mici particule de praf. În natură culoarea albastră a cerului sau culoarea norilor sînt cauzate de același fenomen, la baza căruia stă *difuzia radiației* datorită neomogenității mediului.

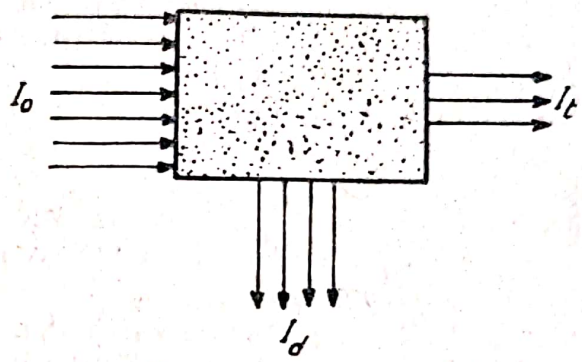


Fig. 142. Propagarea luminii prin medii disperse.

Razele de lumină se comportă ca și cum ar înconjura particulele coloidale difuzînd în toate direcțiile.

Lumina difuzată I_d dintr-un fascicul luminos devine vizibilă pe o direcție perpendiculară pe direcția luminii incidente I_0 (fig. 142). O parte din fluxul luminos va trece și prin soluție cu o intensitate I_t, micșorată față de intensitatea inițială I_0, atît datorită difuziei cît și absorbției luminii de către particulele solide.

Cu cercetarea intensității luminii difuzate se ocupă *nefelometria*, iar cu cea a luminii transmise, *turbidimetria*, care poate fi considerată ca un caz special al spectrofotometriei.

Principiul metodelor turbidimetrice și nefelometrice. Pentru concentrații mici, în mod analog absorbanței, se definește *turbiditatea*, S, a unei suspensii :

$$S = \log \frac{I_0}{I_t}. \tag{17}$$

Pentru o anumită suspensie, în condiții determinate, turbiditatea unei soluții este proporțională cu concentrația C, a suspensiei și este dată de o relație analoagă *legii Burguer-Lambert-Beer :*

$$\boxed{S = \tau \cdot C \cdot l} \tag{18}$$

în care l este grosimea stratului, iar τ o constantă care depinde de natura suspensiei și se numește *coeficient de turbiditate* (analog coeficientului molar de absorbție).

Dependența lineară a turbidității de concentrație stă la baza determinărilor cantitative turbidimetrice.

Dacă la două suspensii, ale aceluiași sistem de dispersie, cu concentrațiile C_1 și C_2, li se măsoară intensitățile luminii difuzate, atunci cu ajutorul relației :

$$\boxed{\frac{I_{d_1}}{I_{d_2}} = \frac{C_1}{C_2}} \tag{19}$$

se poate determina concentrația unei suspensii C_2 dacă se cunoaște C_1.

Această relație stă la baza metodelor nefelometrice de analiză.

Scanned with OKEN Scanner

b. Tehnici de lucru și aparatură

Datorită analogiei ce există între turbiditate și absorbanță, în general, tehnica de lucru și aparatura folosită în turbidimetrie și nefelometrie este similară celor din absorbțiometrie.

Determinările turbidimetrice diferă totuși de cele absorbțiometrice prin faptul că coeficientul de turbiditate τ, depinde într-o mare măsură, de metoda de măsurare și aparatura folosită. Din aceste motive trebuie să se respecte o serie de condiții de lucru.

Întrucît intensitatea luminii difuzate depinde de dimensiunile particulelor, determinările turbidimetrice sau nefelometrice vor depinde de toți factorii care influențează gradul de dispersie al soluțiilor și stabilitatea acestora (concentrația, temperatura, timpul, electroliți străini, viteza de amestecare, succesiunea adăugării reactivilor etc.).

Dacă suspensiile respective sînt și colorate, atunci, alături de fenomenele de difuziune date de particulele solide, vor apare și fenomenele de absorbție date de coloratia suspensiei. Din aceste motive este de preferat ca suspensia să fie incoloră. Acest inconvenient nu este prea mare în cazul folosirii tehnicii nefelometrice și poate fi complet înlăturat prin folosirea unor filtre compensatoare în drumul razelor de lumină.

În general alegerea tehnicilor de lucru turbidimetrice sau nefelometrice depinde de condițiile date. Astfel, dacă suspensia este densă, atunci sînt de preferat tehnicile turbidimetrice, deoarece lumina este difuzată puternic. În cazul cînd se transmite o cantitate mare de lumină (difuziune slabă) sînt de preferat tehnicile nefelometrice, deoarece se pot determina cu precizie mai mare intensitățile difuzate pe un fond negru.

Tehnicile de lucru în metodele turbidimetrice sau nefelometrice sînt asemănătoare celor din absorbțiometrie.

Metoda seriilor de soluții etalon folosită frecvent în colorimetrie este limitată, întrucît necesită soluții etalon proaspăt preparate, deoarece, la acestea după un timp mai îndelungat se constată o mărire a particulelor și o transformare a suspensiilor în precipitate. Din aceste motive uneori în turbidimetrie se folosesc drept etaloane, o serie de *medii imitatoare false* confecționate din sticlă mată fumurie.

Ca aparatură poate fi folosită o trusă de eprubete sau cilindri colorimetrici.

Observațiile se efectuează pe direcția fluxului luminos incident, iar pentru ușurare pe fundul plat al eprubetei se trasează cu negru un semn, (o cruce, o literă etc.). Concentrația substanței se determină după grosimea stratului de suspensie la care semnul trasat încetează a mai vizibil.

Titrarea turbidimetrică are o aplicabilitate mai mare.

> **În principiu determinările prin acest procedeu se bazează pe măsurarea intensității luminii transmise printr-o suspensie ce se formează în cursul unei titrări.**

În acest caz însă pot fi folosite numai reacțiile care decurg rapid.

Curbele de titrare se construiesc în coordonatele absorbanță (turbiditate) — volum de titrare (soluție de titrare). Principial, dispozitivul utilizat pentru titrarea turbidimetrică poate fi reprezentat schematic ca în figura 143.

Scanned with OKEN Scanner

Din biureta B, se adaugă treptat titrant, agitîndu-se suspensia formată în pahar cu ajutorul agitatorului magnetic AM. După fiecare adăugare de reactant intensitatea luminii transmise I_t (din cea incidentă I_0) se transformă într-un curent electric, prin intermediul fotocelulei FC, care poate fi apoi amplificat (A) și măsurat cu ajutorul unui galvanometru G.

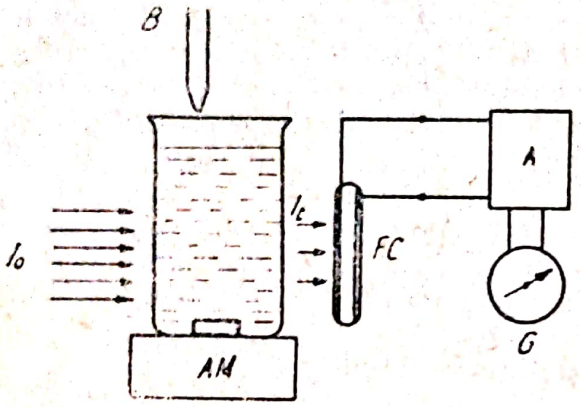


Fig. 143. Schema de principiu a instalației pentru titrarea turbidimetrică.

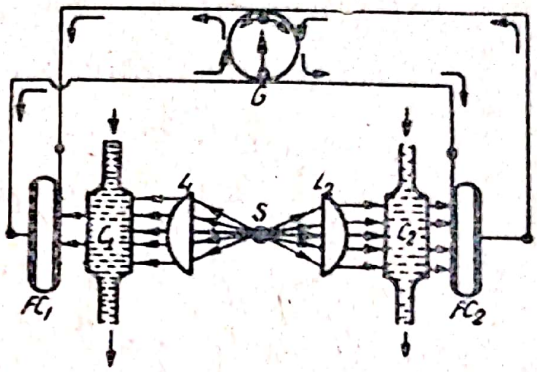


Fig. 144 Schema de principiu a turbidimetrului Bran & Lübe.

În general, deci, pentru măsurătorile turbidimetrice se folosesc instrumente fotometrice obișnuite care măsoară raportul dintre intensitatea radiației transmise prin suspensie față de radiația incidentă.

Metoda compensației poate fi folosită cu succes și în cazul măsurătorilor turbidimetrice. Astfel s-au elaborat turbidimetre perfecționate cu o sensibilitate și o precizie mare, avînd un larg domeniu de utilizări.

● **Turbidimetrul Bran & Lübe** a cărei reprezentare schematică este dată în figura 144 este un aparat folosit și la controlul automat continuu al eficienței operațiilor de filtrare în diferite procese industriale.

Două fascicule luminoase emise de sursa S sînt proiectate prin intermediul unor lentile L_1 și L_2 pe celulele de măsurare C_1 și C_2 prin care trece continuu suspensia de analizat și respectiv suspensia de comparație. Fasciculele luminoase transmise prin cele două suspensii, cad pe fotocelulele FC_1 și FC_2 care furnizează cîte un curent fotoelectric proporțional cu gradul de turbiditate al suspensiilor. Valoarea curentului diferențial obținut prin compensație se măsoară cu ajutorul instrumentului de măsură G. Aparatul poate fi dotat și cu un înregistrator care să înregistreze automat rezultatele analizei în flux continuu.

Din punct de vedere constructiv, în cazul acestor turbidimetre automate, apar dificultăți în special la păstrarea curată o perioadă mai îndelungată a cuvelor de trecere care în cazul soluțiilor tulbure sînt deosebit de expuse la murdărire.

În cazul unor suspensii colorate se pot folosi filtre care rețin din fasciculul luminos culoarea complementară culorii suspensiei ce se analizează. Aparatul are posibilitatea să-și modifice scala instrumentului de măsură după necesitățile procesului tehnologic, precizia măsurătorilor fiind de $\pm 5\%$.

● **Nefelometrul Duboscq** se aseamănă din multe puncte de vedere cu colorimetrul Duboscq. Deosebirea esențială constă în faptul că spre deosebire de colorimetru, la ochiul observatorului ajunge numai lumina difu-

zată sau reflectată de particulele suspensiei (*lumina Tyndall*) în direcţie perpendiculară pe direcţia de incidenţă.

Se compară intensitatea luminii Tyndall a probei necunoscute C_1 cu intensitatea luminii Tyndall a unei suspensii etalon C_2, de concentraţie cunoscută. Aşa cum se arată în figura 145, variindu-se înălţimile h_1 şi h_2 ale fantelor F_1 şi F_2, cele două eprubete cu suspensie vor fi iluminate de sursa S, diferit, urmărindu-se astfel ca intensităţile luminii Tyndall care trec prin vergelele de sticlă V_1 şi V_2 apoi prin prismele P_1 şi P_2 să-şi egalizeze luminozităţile E_1 şi E_2 în ocularul O.

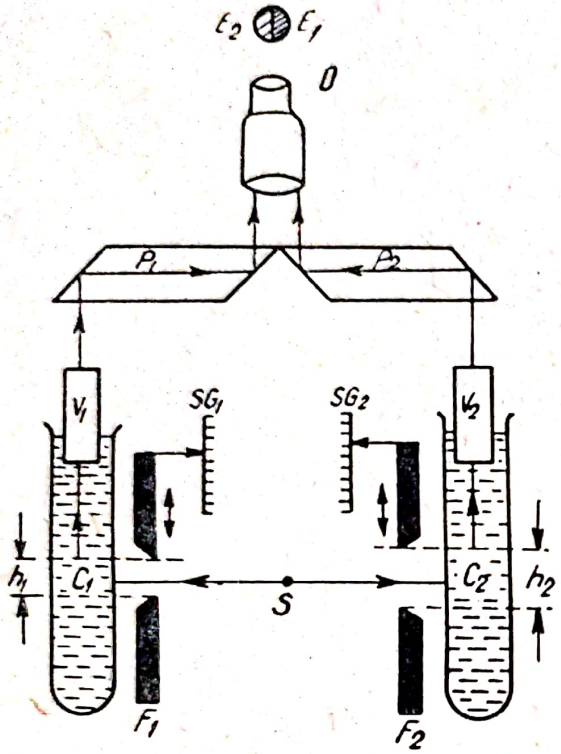


Fig. 145. Schema de principiu a nefelometrului Duboscq.

Evident, în momentul egalizării, între înălţimile h_1 şi h_2, citite pe scalele gradate SG_1 şi SG_2, prevăzute cu vernier şi concentraţiile C_1 şi C_2 se stabileşte relaţia :

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{C_1}{C_2} \qquad (20)$$

de unde concentraţia necunoscută, C_1, va fi dată de relaţia :

$$C_1 = \frac{h_2}{h_1} \cdot C_2. \qquad (21)$$

● **Nefelometrul Pulfrich** permite efectuarea unor determinări mai exacte. Acest nefelometru fotometric diferă de cel folosit în colorimetrie, prin faptul că proba de analizat se introduce într-o cuvă cilindrică ce se aşează într-o baie cu apă distilată pentru a mări intensitatea luminii difuzate prin înlăturarea difuziunii luminii datorită convexităţii pereţilor cuvelor. Intensitatea luminii Tyndall se compară într-un unghi de 45° faţă de luminozitatea unei sticle mate. Egalizarea fluxurilor luminoase se execută, ca şi la fotometrul Pulfrich, prin intermediul unor tambure gradate în turbiditate. Acestea prin intermediul unor pene optice sau diafragme egalează intensitatea fluxurilor luminoase astfel încît ochiul care efectuează măsurătoarea va vedea în luneta de observaţie cele două cîmpuri egal colorate.

Pentru mărirea sensibilităţii şi în cazul nefelometrului Pulfrich ca şi al fotometrului Pulfrich se pot folosi şi filtre de lumină.

● **Nefelometrul fotoelectric** este folosit din ce în ce mai mult în ultimul timp. Acesta este construit pe acelaşi principiu cu fotocolorimetrul. Schema de principiu a unui astfel de nefelometru este redată în figura 146. Fasciculul luminos monocromatic, produs de sursa S, prin intermediul lentilei L şi filtrului F, pătrunde în celula C în care are loc difuziunea radiaţiilor. Fasciculul, după ce îşi schimbă direcţia de propagare cu 45°, cade pe celula fotoelectrică FC_1 de forma unui inel concentric. În celula C mai are loc şi transmisia unei porţiuni a razelor incidente datorată atît turbidităţii cît şi coloraţiei suspensiei care cad pe fotocelula FC_2. Curenţii fotoelectrici ai celor două fotocelule sînt amplificaţi în amplificatoarele A_1 şi A_2, apoi

Scanned with OKEN Scanner

aplicați într-un dispozitiv *LG* (logometru) care poate transmite, pe un aparat indicator *I* (eventual un înregistrator) raportul între intensitatea luminii difuzate I_d și intensitatea luminii transmise I_t.

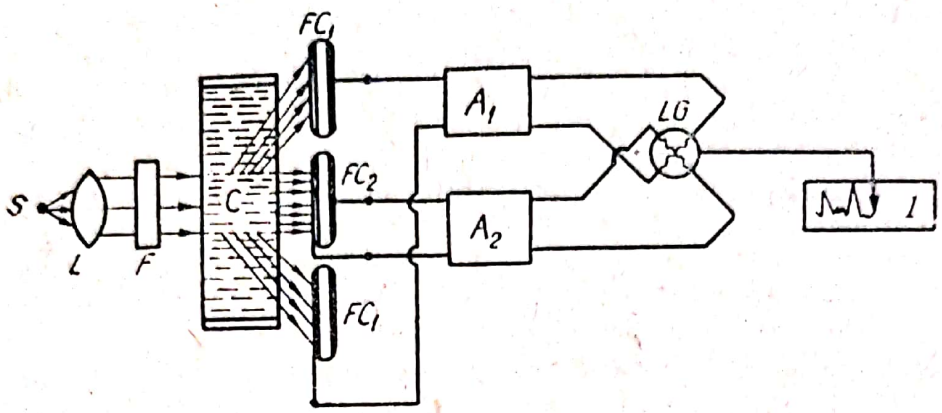


Fig. 146. Schema de principiu a nefelometrului fotoelectric.

Dacă instrumentul este astfel calibrat încît să se determine raportul $I_d/(I_d - I_t)$, influența coloratiei suspensiei este mult diminuată.

● *Analizorul nefelometric al poluanților din aer* este un instrumet care permite măsurarea luminii difuzate de particulele solide din atmosferă, cum ar fi, praful sau fumul. Un astfel de aparat, care poate fi și portabil, este indicat în figura 147. Fasciculul luminos al unei surse de radiații *S*, după ce trece prin lentila *L*, străbate o porțiune tubulară de aproximativ 60 cm la capătul căreia se găsește o „capcană de radiații" *CR* (dispozitiv care absoarbe total radiațiile luminoase).

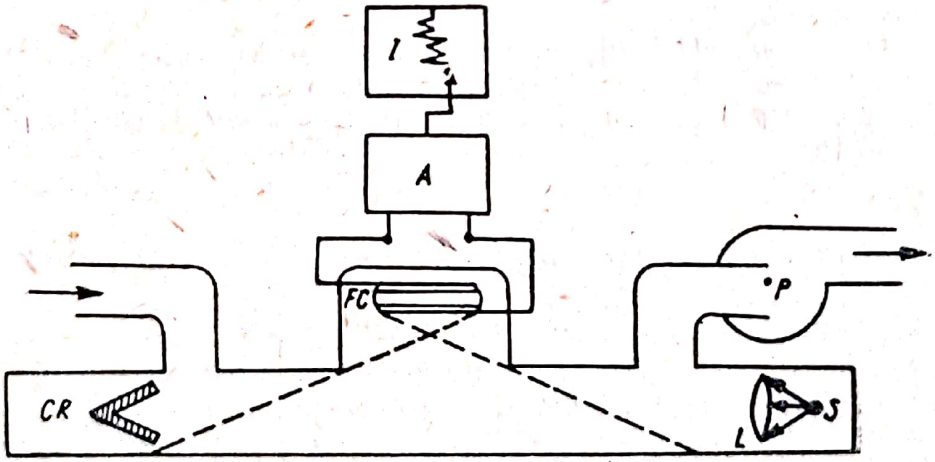


Fig. 147. Analizor nefelometric.

Prin intermediul unei pompe *P*, aerul poluat este trecut prin acest tub, care într-o cavitate laterală conține o celulă fotoelectrică *FC*. Această celulă fotoelectrică va recepționa doar radiațiile difuzate de particulele poluante (fum sau praf) din aerul ce trece prin aparat.

Un sistem de amplificare *A*, a semnalului electric obținut, permite apoi măsurarea sau înregistrarea grafică (*I*) a rezultatelor măsurătorilor.

Scanned with OKEN Scanner

c. Aplicații ale metodelor turbidimetrice și nefelometrice

Deși mai puțin răspîndită în comparație cu spectrofotometria, totuși turbidimetria și nefelometria datorită anumitor particularități (analiza suspensiilor) sînt utilizate aproape în exclusivitate într-o serie de domenii.

Astfel, o aplicație importantă a nefelometriei o constituie controlul clarității apelor potabile și industriale, a uleiurilor comestibile și a berii.

Metodele turbidimetrice sînt frecvent utilizate la controlul dezvoltării culturilor de bacterii în medii nutritive lichide (albumină).

Metodele turbidimetrice și nefelometrice se aplică la analiza granulometrică a precipitatelor cît și la controlul continuu al punctului de cristalizare. Acesta din urmă dă indicații foarte precise asupra calității diferitelor produse care apar în diferite procese tehnologice din industria chimică organică, petrochimică și farmaceutică.

Metode similare se folosesc și pentru determinarea turbidității și concentrației gazelor cît și pentru controlul unor impurități (aerosoli, praf, fum) din aer sau gaze în instalații industriale. Un astfel de aparat (tip Beckman) se folosește în instalațiile de obținere a acidului azotic și a acidului sulfuric sau la o serie de sinteze organice și anorganice.

Timpul de răspuns al aparatului fiind extrem de scurt (~1 s), astfel de aparate se folosesc și pentru supravegherea conținutului de Cl_2, CO_2, H_2S și SO_2 în procesele tehnologice din rafinăriile de petrol sau întreprinderile alimentare (fabrici de zahăr), în industria lacurilor și a vopselelor, în procesele fermentative (băuturi) și de obținere a mătăsii artificiale, celulozei și hîrtiei la controlul calității apelor industriale și reziduale etc.

4. REFRACTOMETRIE

În principiu, la baza metodelor refractometrice de analiză stă fenomenul de refracție sau de reflecție totală a unui fascicul de radiații luminoase la limita de separație dintre două medii cu indici de refracție diferiți.

a. Refracția luminii. Unghiul limită

Refracția luminii reprezintă fenomenul de schimbare a direcției de propagare a unei radiații, la trecerea sa dintr-o substanță *1* (fig. 148) în altă substanță *2* (ambele omogene, dar de transparență diferită). Unghiul *i* dintre *raza incidentă* și *„normala"* (o dreaptă perpendiculară pe suprafața de separație a celor două medii) se numește *unghi de incidență*, iar unghiul *r* dintre raza refractată și normală, *unghi de refracție*.

Indicele de refracție n al unui mediu mai dens *2*, față de un alt mediu mai puțin dens *1*, este dat de relația :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r_i} = \frac{c_2}{c_1} \qquad (22)$$

în care c_1 și c_2 reprezintă vitezele de propagare a luminii în cele două medii. Mediul cel mai puțin dens, cu cea mai mare viteză de propagare a luminii (c_0) este vidul.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru cazul cînd raza de lumină pătrunde din mediul mai dens în mediul mai puţin dens, raza refractată se depărtează de normală urmînd acelaşi drum, dar în sens invers. Drumul razelor fiind reversibil relaţia (22) poate căpăta şi forma :

$$\frac{1}{n} = \frac{\sin i}{\sin r}. \qquad (23)$$

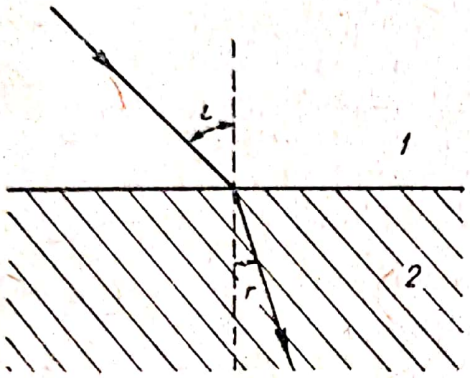


Fig. 148. Refracţia luminii într-un mediu mai puţin dens într-unul mai dens.

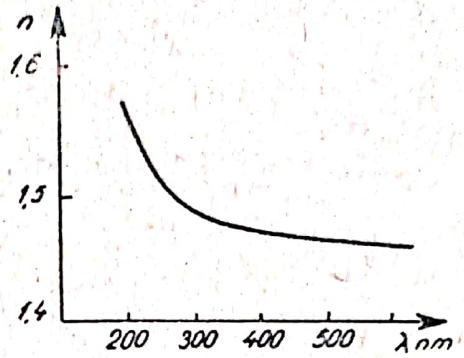


Fig. 149. Dependenţa indicelui de refracţie al cuarţului de lungimea de undă a radiaţiei luminoase.

Indicele de refracţie absolut caracterizează un mediu *2*, atunci cînd mediul *1* din care pătrunde raza incidentă, este vidul. Acesta are valoarea indicelui de refracţie egal cu *1*. În practică, la măsurarea indicelui de refracţie al unui mediu oarecare, raza incidentă în general pătrunde din aer în mediul studiat. În acest caz se obţine *indicele de refracţie relativ*, în raport cu aerul.

Deoarece din punctul de vedere al refracţiei luminii, aerul se deosebeşte foarte puţin de vid, în măsurări curente se poate aproxima, fără a se face o prea mare eroare, indicele de refracţie al aerului ca fiind egal tot cu *1* (valoarea exactă este 1,000272, la presiunea de 1 atm şi temperatura de 20 °C).

Indicele de refracţie este o proprietate caracteristică pentru o substanţă dată, în anumite condiţii, dintre care mai importante sînt lungimea de undă a radiaţiei şi temperatura (în cazul gazelor şi presiunea).

În figura 149 se indică, modul în care influenţează lungimea de undă asupra indicelui de refracţie al cuarţului. În acest caz este necesar să se specifice lungimea de undă la care s-a determinat indicele de refracţie respectiv. În practică, de obicei, determinările se fac la lungimea de undă $\lambda = 589{,}2$ nm, dată de lumina galbenă a sodiului (linia *D* a sodiului). În acest caz indicele de refracţie se notează prin n_D.

Deoarece pentru măsurări refractometrice temperatura exercită o influenţă importantă, în partea dreaptă sus a indicelui de refracţie se notează şi temperatura respectivă. Astfel, de exemplu, pentru 25 °C simbolul folosit pentru indicele de refracţie este n_D^{25}.

În tabela 18 se indică variaţia cu temperatura a indicelui de refracţie pentru cîteva substanţe.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 18

Influența temperaturii asupra indicilor de refracție ai unor substanțe

Substanța	n_D^{15}	n_D^{20}	n_D^{25}
Aer	1,000276	1,000272	1,000268
Apă	1,33395	1,33300	1,33252
NaCl (soluție)	1,36796	1,36853	1,36901

Unghiul limită. Dacă se mărește treptat unghiul sub care radiația incidentă cade din mediul *1* pe suprafața mediului *2* (mai dens decît mediul *1*), razele refractate se depărtează tot mai mult de normală (fig 150). Se ajunge la un moment dat la situația în care raza incidentă intră în mediul mai dens practic tangent cu suprafața acestuia, unghiul *i* fiind egal cu 90°. În acest caz, unghiul de refracție, *r*, capătă o valoare maximă, care este limitată de valoarea unghiului de incidență ce nu poate fi mai mare de 90°. Nici o rază nu poate pătrunde în mediul mai dens sub un unghi de incidență mai mare de 90°.

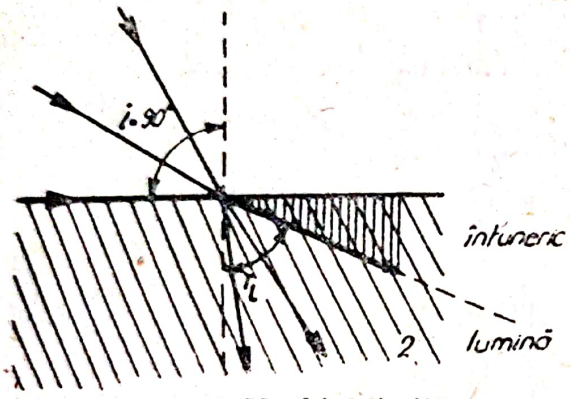


Fig. 150. Unghiul limită.

Drumul razelor fiind reversibil în cele două medii, rezultă că la trecerea din mediul mai dens în mediul mai puțin dens, raza de lumină se depărtează tot mai mult de normală, pînă cînd la un unghi de incidență egal cu *r*, unghiul de refracție ia valoarea de 90°. Toate razele care cad pe suprafața de separație a celor două medii, sub un unghi mai mare decît *r*, se întorc tot în mediul mai dens, deci raza de lumină nu poate pătrunde în mediul mai puțin dens. Fenomenul poartă denumirea de *reflexie totală (internă)*.

Unghiul *r*, la depășirea căruia se produce reflexia totală și care separă un spațiu luminos de unul întunecat (vizibil eventual prin intermediul unei lunete), se numește *unghi limită*.

Pentru unghiul de incidență de 90° relația (22) devine :

$$n = \frac{\sin 90^\circ}{\sin r} = \frac{c_1}{c_2}. \qquad (24)$$

Întrucît sin 90° = 1 rezultă că :

$$n = \frac{1}{\sin r}. \qquad (25)$$

Această relație are o importanță practică deosebită, deoarece permite determinarea indicelui de refracție al unui mediu prin măsurarea unui singur unghi, a unghiului care oferă o precizie maximă posibilă.

b. Aparatură și tehnică de lucru

Măsurările refractometrice se bazează, în general, pe determinarea indicilor de refracție ai unor compuși la o temperatură și lungime de undă dată.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatele folosite pentru determinarea indicelui de refracție se numesc *refractometre*.

În principiu, construcția refractometrelor se bazează pe determinarea unghiului limită între substanța de determinat și o altă substanță, de obicei o prismă de sticlă cu indice de refracție bine cunoscut.

Pentru cazul acestor două medii materiale relația (24) se poate scrie (înmulțindu-se atît numărătorul cît și numitorul cu c_0) :

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin r} = \frac{c_1 \cdot c_0}{c_2 \cdot c_0}. \tag{26}$$

Dacă se ține seama că raportul dintre viteza de propagare a luminii în vid c_0 și viteza de propagare a luminii în sticlă c_2 este egal cu indicele de refracție absolut al sticlei N și în mod analog cu raportul dintre viteza de propagare a luminii în vid c_0 și viteza de propagare a luminii în substanța de analizat c_1 este egal cu indicele de refracție absolut al substanței de analizat n, atunci relația (26) devine :

$$\frac{1}{\sin r} = \frac{N}{n}, \tag{27}$$

de unde :

$$n = N \sin r \tag{28}$$

Această relație stă la baza construcției și folosirii refractometrelor pentru determinarea indicilor de refracție.

Diferitele tipuri de refractometre se deosebesc prin mărimea unghiului de refrigență a prismelor de măsurare prin mărimea indicilor de refracție, prin sursele de lumină folosite sau construcția mecanismelor goniometrice.

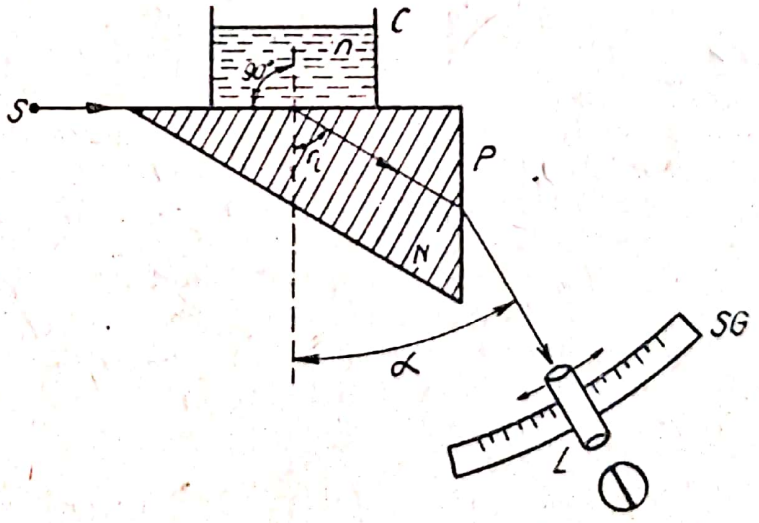


Fig. 151. Schema de principiu al refractometrului Pulfrich.

● **Refractometrul Pulfrich.** Principiul funcționării acestui refractometru este indicat în figura 151.

Pe suprafața plană a unei prisme de sticlă P, cu indice de refracție mare N, cunoscut, se așază un mic cilindru C, lipit de prismă, în care se introduce lichidul al cărui indice de refracție n trebuie determinat ($n < N$).

Scanned with OKEN Scanner

Sursa de lumină monocromatică S, formată de obicei dintr-o lampă de sodiu, trimite un fascicul de raze focalizat la înălțimea limitei de separație dintre proba de analizat și prisma de sticlă.

Radiația luminoasă incidentă sub un unghi de 90° pătrunde din mediul cu indice de refracție n al probei, în corpul de sticlă al prismei cu indicele de refracție N, sub un unghi limită r_l.

Alte raze care cad la limita de separație dintre cele două medii, sub un unghi mai mic de 90°, suferă o refracție asemănătoare, însă cu un unghi mai mic decît unghiul limită.

În cîmpul lunetei L, apare o zonă întunecată (deasupra) și una luminată (dedesubt). Raza care se refractă sub unghiul limită r_l, reprezintă limita dintre spațiul luminat și cel întunecat al cîmpului vizual al lunetei L. Mișcîndu-se luneta (cu ajutorul unor șuruburi micrometrice), de-a lungul scalei gradate SG, pînă ce zona de separație ajunge la încrucișarea unor reticule trasate în cîmpul lunetei, se poate citi pe scala gradată, unghiul sub care ies din prismă în aer razele corespunzînd unghiului limită.

Unghiul α citit pe scala gradată este diferit de unghiul limită r_l, din cauza abaterii ce are loc la ieșirea razelor din prisma de sticlă în aer.

Pentru a se afla valoarea indicelui de refracție al probei se face o corecție, utilizîndu-se relația :

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha} \qquad (29)$$

Dacă valoarea indicelui de refracție al prismei nu este cunoscută, aceasta poate fi determinată prin măsurarea unghiului pentru un lichid cu indice de referință bine cunoscut.

Pentru simplificarea acestor calcule, aparatul este însoțit de tabele care țin seama de aceste abateri și dau corect valoarea indicelui de refracție în funcție de unghiul citit pe scala gradată.

● **Refractometrul de precizie Pulfrich-Guild** face posibilă măsurarea directă cu același aparat și a indicelui de refracție al prismei N, față de aer.

Deoarece indicele de refracție este influențat de temperatură, atît prisma cît și cuva pentru probă sînt prevăzute cu dispozitive pentru termostatare.

Întrucît maximum de precizie se obține atunci cînd proba de măsurare prezintă un indice de refracție mai mic, dar foarte apropiat de cel al prismei, aparatul este prevăzut cu un set de prisme care pot fi schimbate în funcție de necesități.

Cu ajutorul refractometrului Pulfrich se pot determina indicii de refracție atît la lichide cît și la corpurile solide sau pulberi.

Modul de lucru. În cuva refractometrului se toarnă 3—5 cm^3 probă de analizat, care apoi se ilumineză cu lumina monocromatică a unei lămpi de sodiu, focalizîndu-se fasciculul luminos prin intermediul unei lentile condensatoare.

Prin rotirea ocularului cu ajutorul șurubului micrometric se fixează limita cîmpului întunecat la intersecția reticulelor existente în cîmpul lunetei. Cu ajutorul vernierului se citește pe scala gradată a aparatului, unghiul de rotație.

Pentru o aceeași probă se efectuează trei-patru citiri, trecîndu-se atît de la cîmpul întunecat la cel iluminat cît și invers, luîndu-se media măsurătorilor.

Scanned with OKEN Scanner

Se calculează apoi valoarea lui n cu ajutorul relației (29) sau din tabele.

Refractometrul Pulfrich asigură o mare precizie determinărilor, indicii de refracție putînd fi măsurați cu cinci zecimale.

● **Refractometrul Abbe.** În principiu acest aparat se deosebește de refractometrul Pulfrich, prin faptul că luneta de observație este fixă, iar blocul prismelor se poate roti.

Schema de principiu a unui astfel de aparat este redată în figura 152.

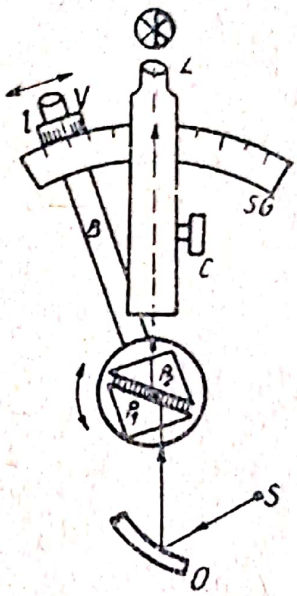


Fig. 152. Schema de principiu a refractometrului Abbe.

Lichidul de cercetat (2—3 picături) se așază sub forma unei pelicule foarte fine (0,1 mm) între prismele P_1 și P_2. Pentru a împiedica scurgerea și evaporarea rapidă a lichidului, prisma P_1 are suprafața mată (zgrunțuroasă). Această suprafață produce totodată o iluminare uniformă a filmului de substanță de analizat.

Prin rotirea blocului prismelor astfel încît razele luminoase ale sursei S (se poate lucra și cu lumina albă), reflectate de oglinda O, să pătrundă în lichidul de analizat sub valoarea unghiului limită, razele refractate de prisma P_2 sînt trimise în luneta de observație L. În cîmpul vizual al ocularului lunetei, în care sînt fixate două fire reticulare perpendiculare între ele, se va observa un spațiu luminos și altul întunecat, net delimitate între ele. În această poziție a prismelor toate razele care pătrund în prisma P_2 sub un unghi mai mare decît unghiul limită (r), vor suferi reflexie totală.

Rotirea prismelor se realizează prin intermediul brațului B, prevăzut la capăt cu un vernier V, și o lupă, care permite citirea gradațiilor de pe scala în formă de arc SG. Această scală este etalonată direct în unități de indice de refracție.

Dacă sursa de lumină S nu este monocromatică, ci lumină albă (lumină solară, bec cu filament etc.), atunci datorită fenomenului de dispersie, în locul unei linii de separare nete a cîmpului optic se obține o bandă irizată în culorile curcubeului, neclară. Pentru eliminarea acestui inconvenient, în tubul lunetei este montat un compensator C, format din două prisme care se pot roti în sensuri diferite, cînd se introduce o dispersie egală și de semn contrar cu cea a sistemului lichid-prismă, obținîndu-se astfel o limită netă a cîmpului optic.

Cele mai recente tipuri de refractometre sînt dotate cu sursă de lumină monocromatică, eliminîndu-se compensatorul de dispersie, care constituie o sursă importantă de erori.

Pentru menținerea temperaturii constante, prismele sînt înconjurate cu o manta prin care curge apă la o anumită temperatură menținută cu ajutorul unui termostat.

Refractometrul Abbe deși dă o precizie mai mică la citire (o unitate la a patra zecimală) este însă foarte comod de manevrat și necesită cantități mici din proba de analizat.

● **Refractometrul de imersie.** Acest refractometru se folosește pentru determinările rapide (în serie) a indicilor de refracție. Schema de principiu a unui astfel de refractometru este dată în figura 153.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatul este alcătuit dintr-un tub în care se montează o prismă *P*, care are forma unui cilindru secționat oblic. Aceasta se scufundă în soluția de analizat care este iluminată tangențial la secțiunea oblică a prismei, de un fascicul luminos provenit de la sursa *S*, și reflectat de oglinda *O*. După refracție (sub un unghi limită *r*), fasciculul luminos este focalizat în funcție de indicele de refracție al probei de analizat, într-un punct al ocularului lunetei *L*. La partea superioară a tubului în planul focal al cîmpului ocularului se găsește o scală gradată, *SG* pe care se poate citi, la limita cîmpului întunecat, direct valoarea indicelui de refracție sau conținutul procentual al probei de analizat. Dacă limita de separație a celor două cîmpuri (întunecat și luminat) se află între două diviziuni alăturate ale scalei, cu ajutorul unui șurub micrometric care deplasează scala se pot citi zecimile de diviziuni pe vernierul *V*.

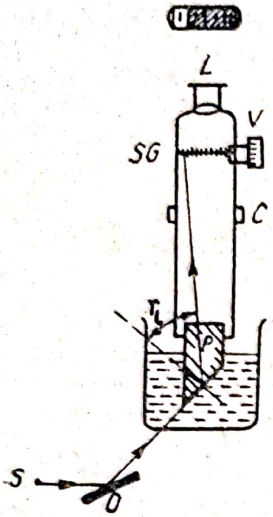


Fig. 153. Schema de principiu a refractometrului de imersie.

Cînd se utilizează o sursă de lumină albă, compensarea dispersiei se face cu inelul *C*, care rotește în interiorul tubului un sistem de prisme compensatoare.

Întrucît scala acestui aparat prezintă un interval relativ mic, refractometrele de imersie de mare precizie posedă seturi de prisme detașabile cu indici de refracție diferiți, care permit o acoperire a unui larg domeniu al indicilor de refracție. În momentul montării unei noi prisme se efectuează și o verificare a poziției corecte a prismei, prin măsurarea unui lichid cu indice de refracție bine cunoscut.

● **Refractometrul automat,** folosit tot mai mult în determinări continue ale unor fluxuri tehnologice, constituie combinații ale unor refractometre de tip Abbe sau de imersie, cu dispozitive fotoelectrice a căror semnale sînt transmise la aparate înregistratoare sau regulatoare ale fluxurilor tehnologice.

Schema unei asemenea instalații de control a concentrației unei soluții dintr-o conductă prin care circulă continuu soluția de analizat este redată în figura 154.

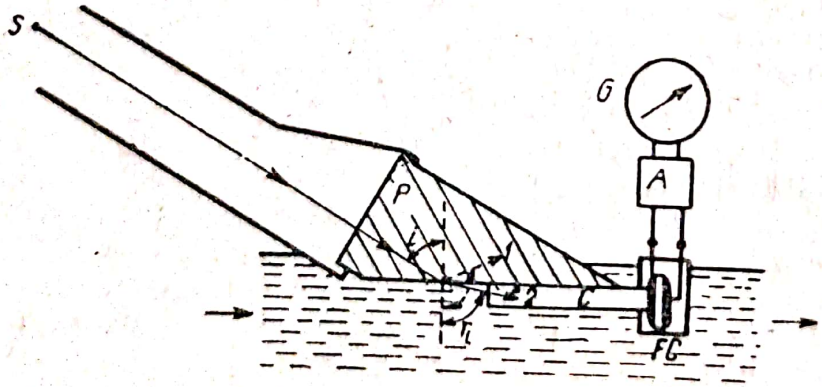


Fig. 154. Schema de principiu a funcționării unui refractometru în flux continuu.

Fasciculul luminos produs de o sursă *S* pătrunde printr-un tub în prisma *P*, care se găsește imersată în conducta prin care circulă soluție. Înclinația prismei se stabilește astfel încît în cazul unei concentrații mici a soluției, lumina să sufere o reflecție totală în prisma *1*. Mărirea concentrației soluției este însoțită de refracția razelor și trecerea acestora prin soluția 2.

Scanned with OKEN Scanner

Fasciculul de lumină pătrunde astfel prin colimatorul *C* și cade pe fotocelula *FC*. Curentul fotoelectric care apare este amplificat în amplificatorul *A*, apoi măsurat cu un instrument de măsură *G* (sau înregistrat continuu cu ajutorul unui înregistrator). Unghiul la care apare semnalul se alege în funcție de necesitățile fluxului tehnologic.

Prin intermediul unui dispozitiv de fotocomandă se poate rectifica automat concentrația soluției din conductă.

● **Interferometrul** este un tip special de refractometru diferențial, destinat determinării unor diferențe mici de indici de refracție cu mare precizie bazat pe fenomenul de interferență.

Acest fenomen apare datorită trecerii a două raze paralele prin două cuve în care se introduc proba de analizat și respectiv proba etalon cu indice de refracție sau concentrație bine cunoscută.

Cu ajutorul interferometrelor se pot măsura diferențe de indici de refracție de ordinul a 10^{-8} unități.

c. Aplicații și determinări refractometrice

Determinarea indicilor de refracție este deosebit de importantă avînd numeroase aplicații. Indicele de refracție fiind o proprietate caracteristică a unei substanțe chimice poate servi la identificarea și caracterizarea fizico-chimică a substanțelor chimice.

În tabela 19 sînt dați indicii de refracție pentru cîteva substanțe uzuale recomandate și pentru etalonarea refractometrelor.

Impuritățile din reactivi duc la modificări, uneori importante, ale indicelui de refracție. Acest lucru servește la evaluarea gradului de puritate al reactivilor analitici. Cu ajutorul indicelui de refracție se poate determina concentrația soluțiilor. Astfel în cazul unor soluții binare între concentrație și indicele de refracție există relații simple care în anumite domenii de concentrații sînt chiar lineare.

Prin trasarea prealabilă a unor curbe de etalonare, cu soluții etalon de concentrații cunoscute, se pot determina apoi concentrațiile probelor necunoscute. Precizia determinărilor este funcție de forma curbei de etalonare, de diferențele valorilor indicilor de refracție n ale componenților și de precizia măsurătorilor refractometrice.

Tabela 19

Indicii de refracție ai unor substanțe

Substanța	n_D^{20}
Apă	1,3330
Benzen	1,50110
Alcool etilic	1,36232
Acetonă	1,35920
Clorbenzen	1,52479
Cloroform	1,44671
Ciclohexan	1,42623
α-Clornaftalină	1,63350
α-Bromnaftalină	1,65320

Multe metode refractometrice de determinare a concentrației C se bazează pe stabilirea unor formule empirice între n și C.

În cazul sistemelor ternare se folosesc diagramele triunghiulare care se bazează pe proprietatea triunghiului echilateral, după care suma lungimilor liniilor duce din orice punct din interiorul triunghiului, paralel cu laturile sale este o mărime constantă și egală cu lungimea laturii triunghiului. În cazul acestor sisteme este necesară, pe lîngă determinarea indi-

Scanned with OKEN Scanner

celui de refracție, cunoașterea a încă unei mărimi fizico-chimice care de cele mai multe ori este densitatea.

Uneori se folosesc și metode indirecte de determinare, cînd substanța supusă determinării se extrage din produsul în care se găsește, cu un solvent adecvat, iar apoi în funcție de indicele de refracție al extractului se determină prin calcule sau din tabele concentrația componentului căutat.

● **Determinarea refractometrică a conținutului de alcool etilic în apă.** Curba de etalonare se construiește cu ajutorul unor soluții etalon de alcool etilic — apă, prin măsurarea cu ajutorul unor pipete curate și uscate în niște pahare sau eprubete a următoarelor volume de apă și alcool (cm^3) :

Apă	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	3,8	3,5	3,0	2,5
Alcool	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5

După omogenizarea amestecurilor obținute se determină, cu ajutorul unui refractometru, indicele de refracție al fiecăruia dintre ele. Pentru aceasta se introduce cu o pipetă cantitatea de soluție necesară în cuvetă (în cazul refractometrului Pulfrich) sau între cele două prisme ale refractometrului (în cazul refractometrului Abbe). Se pune în funcțiune sistemul de termostatare (dacă acesta există) și se așteaptă cîteva minute pentru stabilirea echilibrului termic. Se iluminează prismele refractometrului cu lumină intensă, observîndu-se în ocular limita întunecată a cîmpului optic. În cazul în care nu se folosește lumină monocromatică se reglează cu ajutorul compensatorului claritatea cîmpului optic.

Prin rotirea ocularului în cazul (refractometrului Pulfrich) sau a blocului prismelor (în cazul refractometrului Abbe) se aduce limita cîmpului întunecat la intersecția firelor reticulare ale ocularului și se citește pe scală valoarea găsită (diviziuni sau indice de refracție). Se deplasează puțin ocularul sau prismele din poziția de echilibru și se repetă de 3—4 ori determinarea, făcîndu-se media determinărilor pentru fiecare probă în parte.

Se golește cuveta refractometrului, se tamponează suprafața prismelor cu o bucată de hîrtie de filtru și se curăță suprafața cu un tampon de vată îmbibată cu alcool. După uscarea prismelor se introduce o nouă soluție etalon și se repetă operațiile de mai sus.

În timpul efectuării determinărilor, temperatura trebuie să se mențină constantă la valoarea dorită.

Rezultatele determinărilor se reprezintă pe un grafic în coordonatele : indice de refracție — conținut de alcool (% volume).

Determinarea pentru proba necunoscută se efectuează în mod analog soluțiilor etalon, respectîndu-se aceleași condiții de lucru. Indicele de refracție obținut pentru proba necunoscută servește la determinarea concentrației de alcool în probă, prin interpolare, folosind curba de etalonare.

● **Determinarea refractometrică a substanțelor grase.** Pentru industria alimentară determinarea substanțelor grase (uleiuri, grăsimi etc.) din diferite produse este deosebit de importantă.

Majoritatea metodelor de determinare a substanțelor grase se bazează pe proprietatea acestora de a se dizolva ușor în diferiți solvenți organici.

În cazul metodei refractometrice pentru extracția grăsimii se folosește un solvent cu indice de refracție ridicat (v. tabela 17).

Determinarea uleiului din semințe de floarea-soarelui se efectuează prin extracția acestuia în α-clornaftalină ($n_D^{20} = 1{,}6335$) sau α-bromnaftalină ($n_D^{20} = 1{,}6582$).

Scanned with OKEN Scanner

Dintr-o probă medie de semințe măcinate se cîntăresc 5 g semințe și se trec într-un mojar cu 2—3 g nisip purificat (spălat cu acid sulfuric, apă și apoi uscat). Se adaugă 5 cm^3 monobromnaftalină sau monoclornaftalină și se mojarează timp de 2—3 min după care se mai adaugă 15 cm^3 dizolvant și se mojarează din nou încă 2—3 min.

Se filtrează extractul și se determină indicele de refracție la 20 °C, putîndu-se folosi în acest scop orice tip de refractometru. Pentru a obține o valoare cît mai exactă a indicelui de refracție se fac mai multe citiri și se ia valoarea medie.

Pentru determinarea conținutului procentual de ulei se folosește următoarea formulă :

$$\% \text{ ulei} = \frac{v_s \cdot d_u}{m} \left(\frac{n_s - n}{n - n_u} \right) \cdot 100 \qquad (29)$$

în care :

v_s este volumul solventului (20 cm^3) ;
d_u — densitatea uleiului (0,924 g/cm^3) ;
m — masa semințelor luată în analiză (5 g) ;
n_s — indicele de refracție al solventului la 20 °C (v. tabela 19) ;
n — indicele de refracție al extractului (valoarea măsurată) ;
n_u — indicele de refracție al uleiului (1,4736).

În cazul în care indicele de refracție al uleiului n_u nu este cunoscut sau se analizează un amestec de grăsimi se procedează în prealabil la extragerea uleiului din 5 g de semințe cu 20 cm^3 eter după care se filtrează, se lasă să se evapore tot eterul și se determină apoi indicele de refracție al uleiului.

5. POLARIMETRIE

În principiu, metodele polarimetrice de analiză se bazează pe proprietatea unor substanțe (optic active) de a roti planul luminii polarizate.

a. Polarizarea luminii

Lumină polarizată. Lumina obișnuită este o radiație electromagnetică a căror oscilații se produc în toate direcțiile. Cîmpurile electrice și magnetice ale acesteia sînt perpendiculare între ele și pe direcția de propagare a luminii.

Dacă printr-un dispozitiv experimental se elimină toate direcțiile de oscilație afară de una singură, se obține *lumina polarizantă*.

Planul în care se produc oscilațiile razei polarizate se numește *plan de oscilații*, iar planul perpendicular pe acesta, *plan de polarizare*.

Activitate optică. Anumite substanțe cînd sînt străbătute de lumina polarizată, prezintă proprietatea de a roti planul de polarizare cu un anumit unghi α. Asemenea substanțe se numesc *optic active*, iar fenomenul poartă denumirea de *activitate optică*.

Scanned with OKEN Scanner

Mai există și o altă categorie de substanțe care nu sînt capabile să rotească planul de polarizare. Acestea sînt *optic inactive* și nu pot fi studiate polarimetric.

În cazul substanțelor optic active, acestea se deosebesc între ele prin sensul de rotație al luminii polarizate :

— spre dreapta sînt *dextrogire* și se notează cu semnul (+) sau *d* ;

— spre stînga sînt *levogire* și se notează cu semnul (—) sau *l*.

Activitatea optică a substanțelor solide se datorește structurii cristaline a acestora. Prin distrugerea rețelei lor cristaline, în urma topirii sau dizolvării, aceste substanțe își pierd activitatea optică. Din această categorie fac parte : cuarțul, cloratul de sodiu, sulfatul de zinc și altele.

La o altă categorie de substanțe mult mai numeroasă, activitatea optică este determinată de o anumită structură (asimetrică) a moleculelor sau a ionilor și se păstrează independent de starea de agregare sau soluție. Din această categorie fac parte numeroase substanțe organice, cum ar fi : zahărul, acidul tartric, unii aminoacizi, morfina etc.

În general, la compușii organici activitatea optică se datorește prezenței în moleculă a unuia sau mai mulți atomi de carbon asimetrici (C^*). Aceștia au toate cele patru valențe satisfăcute cu atomi sau radicali diferiți.

Rotația specifică. Fiecare substanță optic activă se caracterizează printr-o anumită putere de rotație a planului de polarizare. În afara naturii substanței, unghiul de rotație α al planului de polarizare depinde de lungimea de undă a radiației luminoase, de temperatură, și de concentrația și lungimea stratului de soluție străbătută. Linia galbenă *D* a sodiului ($\lambda = 589{,}3$ nm) și temperatura de 20 °C sînt considerate în general drept condiții standard.

Măsura activității optice caracteristice unei anumite substanțe este dată de *rotația specifică* $[\alpha]$, care reprezintă unghiul cu care se rotește planul luminii polarizate cînd aceasta trece printr-un strat de soluție de grosime l (10 cm) avînd concentrația, C, de 1 g substanță optic activă în 1 cm^3.

Pentru lumina galbenă a sodiului la 20 °C, rotația specifică va fi :

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{a}{l \cdot C} \cdot \qquad (30)$$

Pentru substanțele solide și lichide pure, rotația specifică este o mărime constantă caracteristică. Astfel spre exemplu, α-cuarțul pentru un strat de 1 mm grosime, are $[\alpha] = 21{,}7$, iar o soluție apoasă de zaharoză care conține 26 g substanță în 100 cm^3 soluție, are $[\alpha]_D^{20} = 66{,}45$.

În cazul soluțiilor, rotația specifică depinde și de natura solventului, dacă între acesta și moleculele substanței optic active există interacțiuni.

În tabela 20 sînt date cîteva substanțe optic active reprezentative, împreună cu rotațiile specifice ale acestora, măsurate la 20 °C.

Între concentrația soluției și unghiul de rotație există o proporționalitate numai în cazul soluțiilor diluate. Dacă se cunoaște rotația specifică a unei substanțe optic active, prin măsurarea unghiului de rotație al planului de polarizare pentru o anumită grosime a stratului, se poate determina din relația (30) concentrația soluției.

La unele substanțe cum sînt zaharurile, datorită trecerii treptate a moleculelor dintr-o formă structurală în alta, se constată și o variație în timp a rotației specifice. În aceste cazuri fenomenul poartă denumirea de *mutarotație*.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 20

Rotațiile specifice ale unor substanțe optic active

Nr. crt.	Substanța	Solvent	$[\alpha]_D^{20}$
1	β-*d*-Glucoză	Apă	+52,7
2	β-*d*-Fructoză	Apă	—92,4
3	β-Lactoză	Apă	+55,4
4	β-Maltoză	Apă	+130,4
5	Acid *l*-Tartric	Apă	+14,1
6	Camfor	Alcool	+43,8
7	Vitamina D_2	Cloroform	+52,0
8	Vitamina D_2	Acetonă	+82,6
9	Chinină (sulfat)	HCl 0.5 *N*	—220,0
10	Colesterol	Cloroform	—39,5

b. **Aparatură**

Aparatele folosite pentru determinarea unghiului de rotație al planului de polarizare se numesc *polarimetre*.

1) *Aparatură pentru obținerea luminii polarizate*

Una din părțile principale ale unui polarimetru este dispozitivul pentru obținerea luminii polarizate.

● **Nicol.** Dispozitivul de polarizare (polarizor) cel mai frecvent folosit, confecționat din prisme tăiate din cristale birefringente, cum ar fi spatul de Islanda (calcit), poartă numele de *nicol*.

Acesta constă dintr-un cristal de spat de Islanda tăiat oblic sub o înclinație mare și lipit (fără a i se schimba poziția) cu un strat de balsam de Canada (fig. 155).

Cristalele birefringente prezintă proprietatea de a bifurca raza de lumină incidentă *I*, dacă aceasta trece prin cristal pe o direcție diferită de direcția axei optice a cristalului.

Cele două raze bifurcate sînt polarizate, de aceeași intensitate și oscilează perpendicular una pe alta.

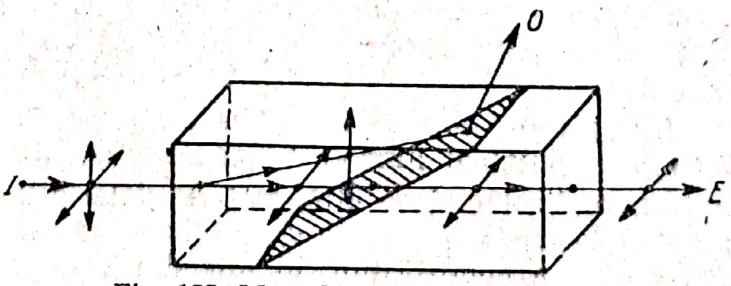


Fig. 155. Mersul razelor într-un nicol.

Raza ordinară O, care se supune legilor refracției cade pe stratul de balsam sub un unghi mai mare decît unghiul limită, suferă o reflexie totală și este eliminată prin partea laterală a nicolului (absorbită de montura înnegrită în care se găsește nicolul). Din nicol iese doar *raza extraordinară, E*, care constituie lumina polarizată.

Scanned with OKEN Scanner

2) *Aparatură pentru determinarea unghiului de rotaţie al planului de polarizare*

Polarimetrele cu ajutorul cărora se poate determina unghiul de rotaţie sînt alcătuite din : *polarizor, analizor* (dispozitiv pentru stabilirea poziţiei planului de polarizare), sursă de lumină monocromatică (lampă de sodiu). lunetă de observare şi cuvă cilindrică

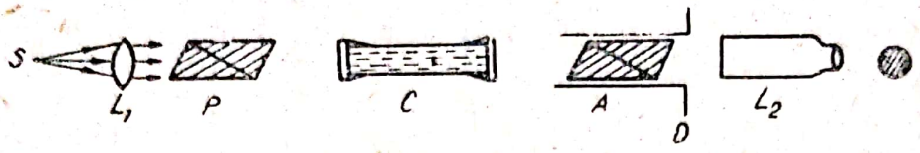


Fig. 156. Schema de principiu a polarimetrului Mitscherlich.

Analizorul este confecţionat, de obicei, tot dintr-un nicol analog cu polarizorul.

● **Polarimetrul Mitscherlich** este cel mai simplu dispozitiv de măsurare a unghiului de rotaţie (fig. 156). Este alcătuit dintr-o sursă de lumină monocromatică S, un ansamblu de lentile L_1 şi doi nicoli, unul fix, polarizorul P, şi altul mobil analizorul A (se poate roti în jurul axei sale) aşezat într-o montură metalică. Între polarizor şi analizor se găseşte un tub în care se introduce cuva cilindrică C, cu soluţia de analizat.

În absenţa soluţiei, dacă cei doi nicoli se aduc în poziţie perpendiculară, analizorul opreşte complet lumina polarizată, iar cîmpul vizual din luneta L_2 apare întunecat. Prin introducerea soluţiei de analizat optic active în celulă, aceasta va produce o rotaţie a planului de polarizare, luminînd parţial cîmpul optic. Prin rotirea analizorului cu un anumit unghi α (egal cu unghiul de rotaţie al soluţiei de analizat), pentru restabilirea extincţiei în cîmpul optic al lunetei, se poate citi pe un disc D, ataşat de analizor, unghiul de rotaţie al soluţiei.

Acest aparat nu permite măsurări precise, deoarece întunecarea cîmpului vizual producîndu-se treptat şi încet, ochiul este puţin sensibil la variaţii mici ale intensităţii şi observarea este anevoioasă.

● **Polarimetrul Lippich.** Dezavantajele întîlnite la polarimetrul anterior sînt eliminate în cazul polarimetrului cu penumbră a lui Lippich.

În cadrul acestui aparat după polarizorul P, se găsesc doi nicoli mai mici P_1 şi P_2 (unele aparate conţin doar unul singur) paraleli între ei, dar care conţin secţiunile principale puţin înclinate faţă de secţiunea polarizorului.

În aceste condiţii, planele de polarizare ale luminii vor fi de asemenea înclinate, încît cîmpul vizual al lunetei L_2 apare împărţit în trei părţi.

În cazul în care analizorul A se află, faţă de polarizor, în poziţie de „extincţie", cele două secţiuni marginale vor fi iluminate slab şi uniform. La cea mai mică rotaţie a analizorului, în una din aceste două secţiuni intervine o schimbare bruscă (într-o parte se întunecă, iar în cealaltă parte se ilumineză). Acelaşi lucru se întîmplă şi cînd în celula C se introduce soluţia cu substanţă optic activă. Prin rotirea analizorului pînă la aducerea celor două porţiuni marginale ale cîmpului, la aceeaşi iluminare uniformă, se poate găsi unghiul de rotaţie al planului de polarizare. Sesizarea luminozităţii egale a cîmpului vizual se poate realiza în luneta L_2 cu o mare precizie.

Scanned with OKEN Scanner

Ca şi în cazul anterior se foloseşte o sursă de lumină monocromatică *S*, iar citirile se efectuează pe un disc gradat *D*.

● **Zaharimetrul** este un polarimetru destinat exclusiv determinării concentraţiei zahărului.

În cazul acestui aparat, a cărui reprezentare schematică este dată în figura 157 rotirea planului de polarizare cauzată de soluţia de zahăr, este compensată cu o pană de cuarţ optic activ.

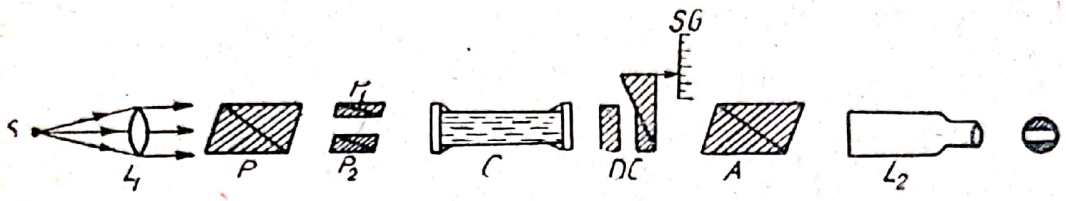


Fig. 157. Schema de principiu a unui polarimetru-zaharimetru.

Din punct de vedere constructiv, acest aparat este asemănător celorlalte polarimetre avînd în plus dispozitivul de compensare *DC*, care este format dintr-o placă plan paralelă din cuarţ dextrogir şi două plăci în formă de pană din cuarţ levogir. Prin alunecarea uneia dintre pene de-a lungul celeilalte (care stă fixă) se produce modificarea grosimii stratului levogir şi deci compensarea rotirii planului de polarizare. Din mărimea şi sensul de deplasare al penei se poate determina mărimea şi sensul rotaţiei. Avantajul unui astfel de polarimetru-zaharimetru constă în mărimea preciziei citirilor (prin creşterea lungimii penei glisante). În cazul zaharimetrelor, deplasarea penei este gradată pe scala *SG* direct în procente de zahăr. Celelalte notaţii din figură au semnificaţiile cunoscute de la polarimetrele descrise anterior.

● **Polarimetrul microoptic-fotoelectric M-511,** este un aparat de mare precizie utilizat atît în cercetare cît şi în industrie.

Schema de principiu a acestui polarimetru este reprezentată în figura 158 (semnificaţia notaţiilor este cunoscută).

Efectuarea determinărilor se poate face foarte rapid şi precis, deoarece observarea, subiectivă, vizuală a intensităţii luminoase, a fost înlocuită în acest caz cu un dispozitiv cu celulă fotoelectrică, *FC* (fotomultiplicator), a căror impulsuri electrice se citesc direct pe scala gradată a unui instrument de măsură *G*.

Aparatul are ca sursă de lumină standard o lampă de mercur care conţine un filtru pentru izolarea liniilor verzi ale spectrului.

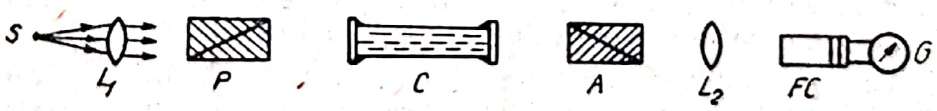


Fig. 158. Schema de principiu a polarimetrului fotoelectric.

În cazul determinărilor zaharimetrice, se utilizează ca sursă o lampă de sodiu, iar citirile se fac cu ajutorul unui microscop pe o scală gradată în unităţi pentru zahăr.

Aparatul este dotat şi cu o manta pentru termostatarea cuvei cu soluţia de analizat.

Scanned with OKEN Scanner

● **Polartronic 1** este un polarimetru electronic de mare precizie, foarte apreciat pentru performanţele sale în diversele domenii ale chimiei cît şi ale farmaciei şi medicinii.

Instalaţia electronică asociată, bazată tot pe utilizarea unui fotomultiplicator elimină practic total incertitudinile (inevitabile) din cazul polarimetrelor vizuale.

Asemenea aparate moderne sînt deja folosite şi la noi în ţară în diverse laboratoare medico-farmaceutice.

c. Aplicaţii şi determinări polarimetrice

Rotaţia specifică este folosită pentru caracterizarea purităţii reactivilor care prezintă activitate optică.

Deoarece între concentraţie şi rotaţie specifică există o dependentă liniară într-un domeniu limitat de concentraţie, pentru o serie de substanţe s-au stabilit relaţii empirice care dau dependenţa dintre aceste mărimi. Astfel, pentru determinarea zaharurilor din soluţie *(zaharimetria)*, domeniu în care polarimetria se aplică cel mai mult, sînt valabile relaţii empirice de forma :

$$C = 1{,}5048\,\frac{\alpha}{l} - 0{,}0002961\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 + 0{,}000001202\left(\frac{\alpha}{l}\right)^3, \qquad (31)$$

în care α reprezintă unghiul de rotaţie, iar l grosimea stratului, în dm.

Dacă se găsesc în prezenţă şi alte substanţe optic active se impune un tratament prealabil al probei. Spre exemplu, sucroza (o dizaharidă) în prezenţa altor zaharuri poate fi hidrolizată în mediu acid conform reacţiei :

$$\underset{\substack{\text{Sucroza}\\ [\alpha]_D^{20}=+66{,}5^\circ}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\substack{\text{Glucoza}\\ +52{,}7^\circ}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\substack{\text{Fructoza}\\ -92{,}4^\circ}}{C_6H_{12}O_6}$$

Amestecul de glucoză şi fructoză obţinut este numit *zahăr invertit*, iar procesul chimic, *inversia zahărului*.

În timpul inversiei are loc o schimbare pronunţată a rotaţiei specifice. Prin măsurarea acestei rotaţii, înainte şi după inversie, se poate astfel determina cantitatea de sucroză prezentă în proba de analizat.

Procedeul uzual folosit la determinarea sucrozei constă în măsurarea rotaţiei specifice a unei probe de 100 cm³ după care se adaugă 10 cm³ HCl concentrat. Soluţia probei acidulate trebuie să stea cel puţin 24 ore la 20 °C, 10 ore la 25 °C sau 10 minute la 70 °C, pentru a se asigura o inversie totală a sucrozei, după care se măsoară din nou rotaţia optică.

Metodele polarimetrice sînt, de asemenea, utilizate în industria uleiurilor pentru identificarea calităţii acestora, cît şi în industria farmaceutică pentru identificarea unor medicamente.

● **Determinarea conţinutului de zahăr din produsele zaharoase.** Cunoscîndu-se rotaţia specifică a unor substanţe zaharoase se poate determina concentraţia în zahăr a unei soluţii provenită dintr-un anumit produs.

Astfel în cazul ciocolatei simple, fără adaos de lapte, se consideră ca fiind prezentă numai zaharoza care are $[\alpha]_D^{20} = 66{,}45$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru analiza acestui produs o cantitate de 20 g ciocolată mărunțită se trece într-un balon cotat de 200 cm^3, se adaugă 6—7 cm^3 acetat bazic de plumb și se ține timp de 1 oră pe baie de apă la 70 °C pentru separarea părții insolubile.

Se răcește și se aduce apoi la semn cu apă, după care se filtrează partea insolubilă.

La o probă de 50 cm^3 din extractul apos se produce hidroliza acidă prin adăugarea a 0,2 cm^3 acid acetic 4%.

Pentru determinarea unghiului de rotație se folosește un polarimetru oarecare.

Modul de lucru. Înainte de a începe măsurarea probei, se potrivește sursa de lumină monocromatică (de obicei lampa de sodiu) și se verifică punctul de zero al aparatului cu ajutorul tubului polarimetric umplut cu apă distilată.

Trebuie avut grijă ca în tub să nu rămînă bule de aer și să fie închis etanș pentru a nu se scurge lichidul în afară.

Se potrivește ocularul și se rotește analizorul pînă cînd dispare diferența de întunecare a cîmpului optic. În această poziție punctul de zero al vernierului trebuie să corespundă exact cu diviziunea zero de pe disc. În caz contrar se va ține seamă de diferența față de zero și la citirea probei.

Se umple apoi celula polarimetrului cu soluția de analizat după ce în prealabil aceasta a fost spălată și uscată (sau clătită de cîteva ori cu porțiuni mici din soluția de analizat).

Se caută să se compenseze rotirea dată de soluție prin rotirea analizorului (sau prin introducerea penei compensatoare în cazul zaharimetrelor) pînă la poziția de întunecare egală a cîmpului optic ce se observă în ocularul lunetei. Se citește unghiul de rotație α, iar pentru control se repetă măsurarea de două, trei ori luîndu-se media citirilor.

Pentru măsurări de precizie este necesară termostatarea celulei de măsurare.

Cantitatea de zahăr se calculează cu relația :

$$\% \text{ zahăr} = \frac{\alpha \cdot 100}{66{,}45} \cdot f \qquad (32)$$

în care f reprezintă un factor de corecție care se referă la partea insolubilă a produsului de analizat. Pentru ciocolată simplă (fără lapte), $f = 0{,}95$.

6. MĂSURI DE PĂSTRARE ȘI PROTECȚIE A APARATURII

Pentru utilizarea aparaturii optice un timp cît mai îndelungat și cu o eficiență sporită sînt necesare respectarea unor norme de păstrare și protejare a aparaturii. Respectarea acestor reguli înlătură o degradare prematură a unor aparate a căror preț este de cele mai multe ori foarte ridicat, iar procurarea unor piese de schimb este dificilă.

În general aparatura optică trebuie îngrijită și păstrată în stare de *curățenie absolută*.

În acest sens aparatura optică trebuie bine ferită de praf ; atunci cînd nu se lucrează se acoperă cu husele aparatului sau în lipsa acestora cu folii de material plastic (polietilenă).

Scanned with OKEN Scanner

Înainte și după lucru, sistemele optice ale aparatelor (oglinzile de iluminare, lentilele colimatoarelor și lunetelor de observare etc.) trebuie șterse cu o bucățică de cîrpă moale sau piele de căprioară. Este complet neindicată pentru ștergere, folosirea cîrpelor aspre sau hîrtia de filtru. Acestea pot provoca zgîrieturi pe suprafața sistemelor optice care apoi prin fenomenele secundare pe care le produc asupra razelor de lumină duc la eronarea rezultatelor măsurătorilor.

Petele de ulei sau alte substanțe grase de pe sistemele optice, care ar putea de asemenea duce la eronări ale măsurătorilor, se elimină prin spălare cu vată îmbibată în apă și alcool și apoi se șterge cu o cîrpă moale curată.

O grijă deosebită trebuie avut la curățirea cuvelor și celulelor de măsurare. Acestea nu trebuie lăsate cu soluții ; după efectuarea măsurătorilor, cuvele se vor spăla și usca, evitîndu-se ținerea degetelor pe fețele acestora. Nu este indicată ștergerea cuvelor cu cîrpe aspre sau hîrtie de filtru care pot produce zgîrieturi.

Atunci cînd se lucrează cu substanțe volatile, cuvele trebuie neapărat acoperite cu căpăcelele respective, deoarece vaporii unor substanțe atacă sistemele optice ale aparatelor. Precauții trebuie luate și atunci cînd se introduc cuvele cu soluții în lăcașurile aparatului, deoarece vărsarea acestora, mai ales cînd sînt puternic acide sau bazice pot provoca corodarea sistemelor mecanice fine metalice ale aparatelor optice.

În laboratorul cu aparatură optică de analiză este cu desăvîrșire interzis, lucrul cu substanțe care produc o atmosferă corosivă. Acestea produc o uzare avansată a aparatelor.

Fantele aparatelor optice, care trebuie să fie perfect paralele trebuie curățate din timp în timp cu ajutorul unei așchii de lemn (un chibrit) bine ascuțite și fără asperități sau cu ajutorul unei hîrtiuțe înfășurate sub forma unui vîrf. În nici un caz nu este permisă curățirea fantelor cu instrumente metalice. Este recomandabil ca curățirea fantelor să se execute prin mișcări într-un singur sens. Verificarea curățirii fantelor se face cînd acestea sînt aproape închise, cu ajutorul unei lupe.

Cînd se execută curățirea aparatelor optice trebuie evitată ciocnirea sau lovirea acestora și în special a părților de mecanică fină (tambur, vernier, șuruburi micrometrice etc.) sau a instrumentelor de măsură (galvanometre, înregistratoare etc.).

Pentru evitarea scurtcircuitelor în instalația electrică a aparatelor optice, trebuie avut multă grijă ca racordarea la curent să se facă numai la prizele cu curent de voltaj corespunzător (nu mai mare decît cel necesar alimentării).

Pentru evitarea deteriorărilor produse din cauza fluctuațiilor de curent ale rețelei de alimentare, este indicată folosirea stabilizatorilor de tensiune.

Toate aceste măsuri de protecție prelungesc mult durata de funcționare a utilajelor din laboratorul de metode optice de analiză.

Verificarea cunoștințelor

1. Trei substanțe : *A*, *B* și *C* absorb din spectrul radiațiilor electromagnetice lungimile de undă :

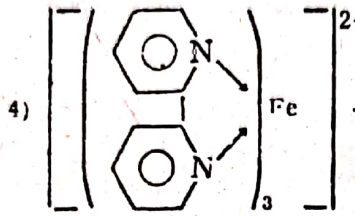
$$\lambda_A = 825 \text{ nm} ; \lambda_B = 150 \text{ nm} ; \lambda_C = 548 \text{ nm}$$

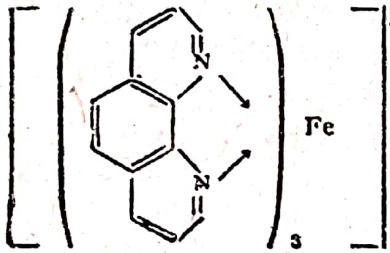
Scanned with OKEN Scanner

Să se indice domeniul spectral în care absorb fiecare din aceste substanțe *(UV, V* sau *IR)*.

2. Se dau următoarele combinații complexe ale Fe(III) sau Fe(II) împreună cu coloraţiile respective :

1) $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ — roşu
2) $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ — incolor
3) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ — verde

4)  — roşu purpuriu

5)  — albastru

Să se propună ordinea relativă de absorbţie în spectrul *UV* sau *V*.

3. Să se completeze toate rubricile tabelului de mai jos pentru cazul cîtorva ioni sau molecule colorate în soluţie apoasă.

Nr. crt.	Ion sau moleculă	Intervalul aproximativ λ (nm)	Culoarea absorbită	Culoarea soluţiei
1	MnO_4^-	560—570		
2	Ni^{2+}		Violet	
3	$Cr_2O_7^{2-}$			Portocaliu
4	Fe^{3+}			
5		450—480		
6				Roşu
7			Galben	

4. La o concentraţie mai mare de $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ moli. 1^{-1}, soluţiile combinaţiei complexe a Fe(III) cu SCN^- prezintă o abatere negativă.
a) Să se completeze toate rubricile din următoarea tabelă :

C mol·1^{-1}	_____	0,0001	0,0002	_____	0,0008	_____	_____	_____
A	0,025	_____	0,0104	0,208	_____	0,832	_____	_____

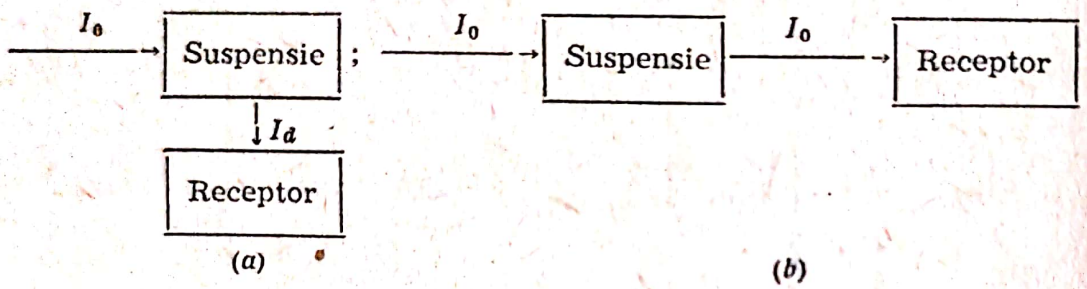
Scanned with OKEN Scanner

b) Să se traseze curba variației absorbanței cu concentrația, (indicîndu-se domeniul de concentrație în care se respectă legea Burguer-Lambert-Beer.

5. Se dau următoarele piese componente ale unui aparat optic :
   1) Monocromator *(M)* ;
   2) Sursă de radiații *(S)* ;
   3) Proba de analizat *(P)* ;
   4) Înregistrator *(I)* ;
   5) Receptor *(R)*.

   a) Aceste piese pot alcătui aparatul numit _____
   b) Să se reprezinte schema bloc a acestui aparat optic.

6. În schemele alăturate sînt indicate cele două fenomene principale care au loc la propagarea luminii prin suspensii :



(a) (b)

In legătură cu acestea să se taie ceea ce nu corespunde realității în următoarele afirmații :
1) Fenomenul *a(b)* stă la baza turbidimetriei.
2) Fenomenul *b(a)* stă la baza nefelometriei.

7. Controlul eficienței operațiilor de filtrare este deosebit de important într-o serie de instalații industriale.
   a) Să se realizeze schema de principiu a unui aparat optic pentru analiza eficienței filtrării unor precipitate la care să se potrivească următoarea legendă :
   1 — sursă de lumină ; *2* — lentile ; *3* — celulă de măsurare a probei ; *4* — celulă de referință ; *5* — celule fotoelectrice ; *6* — instrument de măsură.
   b) Cum se numește un astfel de aparat și ce proprietate a probelor de analizat măsoară ?

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 10

ANALIZA RADIOMETRICĂ

Metodele radiometrice de analiză se bazează pe măsurarea radioactivităţii care apare ca urmare a interacţiunii radiaţiilor nucleare cu materia.

Metodele de analiză bazate pe măsurarea radioactivităţii s-au dezvoltat mult în special în ultimul deceniu. Ele se remarcă printr-o mare sensibilitate, precizie şi rapiditate în execuţie, ceea ce dă posibilitatea efectuării continue a analizelor.

A. RADIAŢIILE NUCLEARE ŞI INTERACŢIUNILE LOR CU MATERIA

1. PARTICULE NUCLEARE ŞI RADIAŢII RADIOACTIVE

Particulele care alcătuiesc nucleele atomilor se numesc *nucleoni*. Dintre aceştia cea mai mare importanţă o prezintă *protonii* şi *neutronii*. Protonii dau numărul atomic Z al elementului respectiv şi sînt încărcaţi cu cîte o sarcină pozitivă şi cu masa egală cu *1*.

Neutronii nu prezintă sarcini electrice, dar au masele egale tot cu *1*.

Unele elemente chimice au proprietatea de a emite *radiaţii* invizibile care prezintă anumite caracteristici, cum ar fi : impresionarea plăcilor fotografice, pătrunderea prin diferite corpuri, ionizarea gazelor etc. Aceste radiaţii se numesc *radioactive* şi sînt alcătuite din fascicule de particule în mişcare.

Radiaţiile emanate de substanţele radioactive sînt de trei tipuri : α, β şi γ.

Radiaţiile α sînt formate din nuclee ale atomilor de heliu.

În nucleul atomului de heliu se găsesc doi protoni şi doi neutroni, deci numărul atomic Z este egal cu 2, iar masa sa este egală cu 4. În mod convenţional acest nucleu se notează : ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ sau ${}^{4}_{2}\alpha$.

Radiaţiile β sînt formate din electroni, deci particule încărcate negativ. Aceste radiaţii avînd viteze foarte mari prezintă o mai mare putere de pătrundere decît a radiaţiilor α. Astfel, spre exemplu, acestea pot pătrunde printr-o placă de aluminiu de pînă la 3 mm.

Scanned with OKEN Scanner

Radiaţiile γ sînt unde de natură electromagnetică, neîncărcate din punct de vedere electric. Aceste radiaţii γ au o foarte mare putere de pătrundere, încît pot străbate chiar şi plăci groase de oţel.

Punerea în evidenţă a celor trei tipuri de radiaţii radioactive se poate face cu ajutorul unei plăci fotografice. Dacă placa fotografică *PF*, este pusă în faţa unei surse de radiaţii radioactive, *SR*, atunci aceasta se impresionează într-un singur punct (central). Dacă între sursă şi placă se intercalează un magnet *M* (fig. 159), sub influenţa cîmpului magnetic creat, are loc devierea radiaţiilor radioactive, iar placa fotografică *PF* se impresionează în trei locuri diferite, corespunzătoare radiaţiilor α, β şi γ. Deoarece radiaţiile radioactive provin din nucleele atomilor unor elemente, acestea se mai numesc şi *radiaţii nucleare*.

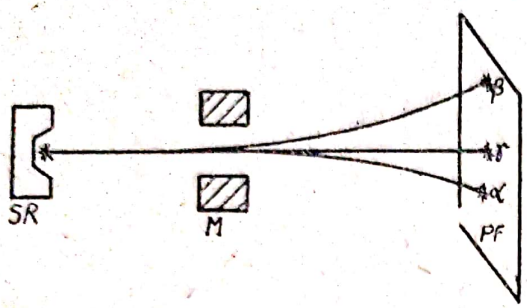


Fig. 159. Devierea în cîmp magnetic a radiaţiilor radioactive.

2. IZOTOPI

Un element chimic este caracterizat prin numărul de sarcini pozitive (protoni) din nucleu, care poartă numele de număr atomic şi se notează cu Z. Atomii aceluiaşi element care au mase diferite se numesc *izotopi*. Apariţia izotopilor se datoreşte numărului diferit de neutroni conţinut în nucleul elementului respectiv. De exemplu, elementul cu $Z=1$ se găseşte sub forma a trei izotopi : hidrogen H($M=1$), deuteriu D($M=2$) şi tritiu T($M=3$).

Izotopii unui element prezintă din punct de vedere chimic, aceleaşi proprietăţi.

Speciile de izotopi ale unui anumit element care prezintă şi proprietăţi radioactive se numesc *izotopi radioactivi*. În prezent se cunoaşte un număr mare de astfel de izotopi (aproximativ 800).

3. DEZINTEGRAREA RADIOACTIVĂ

Emisia din nucleu a radiaţiilor α sau β, însoţită uneori şi de radiaţii γ, conduce la transformarea nucleului respectiv într-un alt nucleu. Acest fenomen, numit *dezintegrare radioactivă*, poate avea loc la unele elemente în mod spontan (*radioactivitate naturală*) sau poate fi provocat artificial, prin diferite reacţii nucleare (*radioactivitate artificială*).

Deoarece nucleul de heliu are masa atomică egală cu 4 şi numărul atomic $Z=2$, prin pierderea dintr-un nucleu a unei particule $^{2}_{4}\alpha$ (nuclee de heliu) prin fenomenul de dezintegrare α, se formează un nou nucleu a cărui masă este cu patru unităţi mai mică, iar numărul atomic cu două unităţi mai mic decît a nucleului care s-a dezintegrat. Elementul rezultat printr-o dezintegrare α se va găsi în sistemul periodic cu două locuri mai

Scanned with OKEN Scanner

la stînga față de elementul care l-a generat. Astfel, prin dezintegrare α a radiului care are masa 226 și sarcina $Z=88$ se formează radon a cărui masă este 222, iar sarcina $Z=86$:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

În nucleele atomilor, alături de protoni, încărcați pozitiv ($Z=1$) și cu masa egală cu unitatea ($^{1}_{1}p$), se mai găsesc neutroni, neutri din punct de vedere electric ($Z=0$) și cu masa egală cu unitatea ($^{1}_{0}n$).

Printr-o dezintegrare β, în nucleu are loc transformarea unui neutron în proton cu emisia unei radiații β (electronice) :

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + \beta^{-}.$$

Protonul format rămîne în nucleu, astfel încît masa sa se conservă, dar sarcina crește cu o unitate. În aceste condiții un element care ia naștere printr-o dezintegrare β, se situează cu un loc mai la dreapta în sistemul periodic, față de elementul din care provine.

De exemplu, prin dezintegrarea β a izotopului magneziului $^{27}_{12}\mathrm{Mg}$, se formează aluminiu :

$$^{27}_{12}\mathrm{Mg} \rightarrow {}^{27}_{13}\mathrm{Al} + \beta^{-}$$

Prin dezintegrare γ, nucleul atomic emite un foton și o radiație γ. În acest caz nici numărul atomic și nici masa nu se modifică.

Fenomenele de dezintegrare radioactivă pot fi provocate și artificial. Astfel, în cazul *reacțiilor nucleare*, prin bombardarea nucleelor stabile cu particule elementare se pot produce elemente noi cu nuclee instabile care produc o radioactivitate artificială, prin emisia a una sau mai multe particule elementare noi.

Elementele cu proprietăți radioactive obținute pe cale artificială se numesc *radioelemente*, spre deosebire de cele care prezintă o radioactivitate naturală și care se numesc *elemente radioactive*.

4. INTERACȚIUNEA PARTICULELOR NUCLEARE CU MATERIA. REACȚII NUCLEARE

Pe măsură ce pătrunde într-un strat material (substanță), intensitatea radiațiilor nucleare se atenuează din ce în ce mai mult, datorită fenomenelor de interacțiune care au loc. Acestea pot fi cauzate atît de *procese de împrăștiere* (deviere) a particulelor de la direcția inițială, cît și de *procese de absorbție* a particulelor prin pierderea treptată sau bruscă a energiei de mișcare a acestora.

Radiațiile pot interacționa fie cu electronii, fie cu nucleele atomilor materiei prin care trec.

Interacțiunile care au loc la nivelul nucleelor atomilor se numesc *reacții nucleare*.

Acțiunea asupra materiei a diverselor tipuri de particule, este funcție de caracteristicile acestora (sarcină, masă, energie etc.).

Scanned with OKEN Scanner

B. MĂSURAREA RADIAȚIILOR NUCLEARE

Scopul măsurării radiațiilor radioactive este de a stabili calitatea, cantitatea și energia radiației emise.

Datorită efectelor care apar la interacțiunea radiațiilor nucleare cu materia, este posibilă detectarea și aprecierea cantitativă a acestora.

Dintre efectele produse, ionizarea este cea mai importantă și stă la baza construcției principalelor tipuri de aparate pentru măsurarea radiațiilor nucleare.

Partea esențială a unui aparat pentru măsurarea radiațiilor nucleare este *detectorul*, în care are loc interacțiunea radiațiilor cu materia. La acesta se asociază, de obicei, o aparatură electronică în care are loc prelucrarea semnalelor primite de la detector și aducerea acestora într-o formă adecvată pentru înregistrare. Schema-bloc a unei instalații pentru măsurarea și înregistrarea radiațiilor nucleare poate fi reprezentată astfel :

$$\boxed{S}-\left|\begin{array}{c}\boxed{D}\\ \boxed{FM}\end{array}\right|-\boxed{P}-\boxed{A}-\boxed{N}-\boxed{I}$$

în care :

S este o sursă de înaltă tensiune ;
D — detectorul de radiații ;
FM — fotomultiplicator ;
P — preamplificator ;
A — amplificator ;
N — numărător de particule ;
I — înregistrator.

C. APLICAȚIILE ANALITICE ALE RADIOACTIVITĂȚII

Radiațiile nucleare au căpătat în ultimul deceniu numeroase aplicații în diverse domenii ale științei și industriei.

Datorită sensibilității și preciziei deosebite, a rapidității în execuție și a posibilității de automatizare a determinărilor, în chimia analitică s-au elaborat și dezvoltat numeroase metode de analiză bazate pe măsurarea radiațiilor radioactive.

1. METODE DE ANALIZĂ BAZATE PE RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Radioactivitatea naturală a elementelor a constituit una dintre primele metode de analiză radiometrică a acestor elemente. Aceste metode se pot aplica evident numai în cazul determinării elementelor care prezintă o ra-

Scanned with OKEN Scanner

dioactivitate naturală perceptibilă. Din acest punct de vedere importanță practică prezintă doar dozarea potasiului și mai puțin dozarea uraniului și thoriului.

Metodele de analiză care folosesc măsurarea radioactivității naturale se bazează, în principiu, pe detectarea radioactivității unor probe, care prezintă o radioactivitate naturală, și compararea acestora cu etaloane de compoziție chimică cunoscută și cît mai apropiată de a probei de analizat.

● **Determinarea potasiului prin metoda măsurării directe.** Între izotopii naturali ai potasiului există un raport constant :

$$93{,}089\%\ {}^{39}K\ ;\ 0{,}011\%\ {}^{40}K\ ;\ 6{,}9\%\ {}^{41}K$$

Dintre aceștia izotopul ^{40}K este radioactiv, prin dezintegrare emițînd radiații β sau γ, care pot fi măsurate direct cu un contor Geiger Müller.

Determinările experimentale au arătat că intensitatea radiațiilor β este proporțională cu conținutul de potasiu din probă dacă înălțimea stratului probei este mai mare de 0,4 cm.

Analiza se execută direct pe materialul solid fin granulat, întrucît în cazul soluțiilor nu există o proporționalitate între intensitatea radiației și concentrație, datorită unor fenomene de autoabsorbție a radiațiilor provocate de densitatea soluțiilor.

Curba de etalonare se obține prin măsurarea radiațiilor provocate de probe etalon, în aceleași condiții geometrice (o cutie paralelipipedică confecționată din material plastic), care conțin cantități diferite de clorură de potasiu de puritate p.a., „diluate" cu cantități diferite de clorură de sodiu de puritate p.a.

Rapiditatea și precizia acestei metode de analiză a potasiului a făcut ca ea să prezinte diferite aplicații industriale, cum ar fi : determinarea potasiului în procesul de preparare a potasiului metalic, sau de fabricare a sticlei, a produșilor farmaceutici, analiza solurilor etc.

● **Determinarea radiului prin metoda emanației.** Elementele naturale radioactive (cu $Z>83$) suferă dezintegrări succesive de tip α sau β transformîndu-se în alte elemente.

Viața unui element radioactiv se caracterizează în practică prin *timpul de înjumătățire*, care reprezintă intervalul de timp în cursul căruia se dezintegrează jumătate din numărul atomilor dintr-un element radioactiv.

Dezintegrările naturale cunoscute pot fi clasificate în trei *serii* sau *familii* radioactive :

— seria uraniului ;
— seria actiniului ;
— seria toriului.

Primele elemente ale acestor serii radioactive naturale (capii de serie) sînt ^{238}U, ^{235}U și respectiv ^{232}Th. Aceștia se dezintegrează succesiv pînă la un produs final al seriei care este un izotop stabil al plumbului. Intermediar, la fiecare serie, în timpul dezintegrărilor apare și cîte un izotop din grupa gazelor nobile :

— radonul (^{222}Rn) în seria uraniului ;
— actinonul (^{229}An) în seria actiniului ;
— toronul (^{220}Tn) în seria toriului.

Datorită stării lor de agregare, acești izotopi gazoși se pot ușor separa din minereurile radioactive naturale și determina prin măsurarea radia-

Scanned with OKEN Scanner

ţiilor α emise de ei, sau a radiaţiilor γ emise de descendenţi ai acestora în serii.

Metoda emanaţiei, elaborată pentru determinarea radiului (sau toriului), constă în principiu în măsurarea curentului de ionizare sau a impulsurilor date de particule α, la introducerea emanaţiilor respective într-o cameră de ionizare.

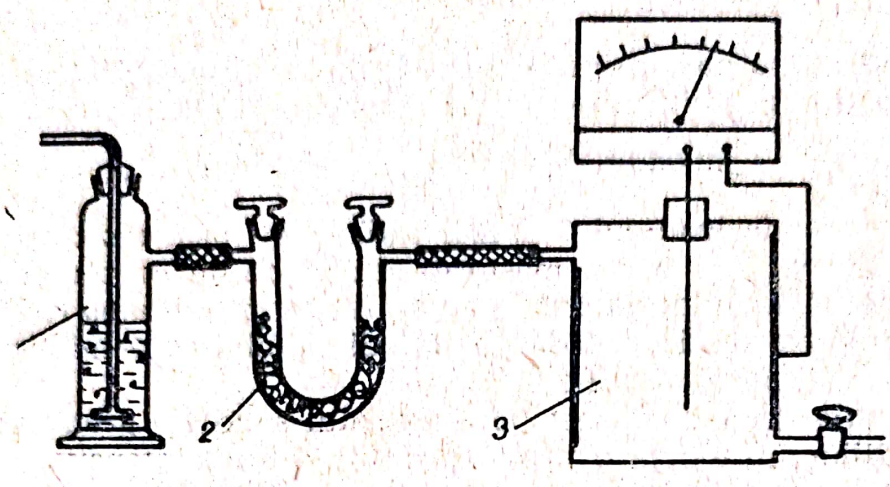


Fig. 160. Schema unei instalaţii pentru determinarea radonului prin metoda emanaţiei.

Extragerea emanaţiilor din probele de analizat are loc în soluţie, folosindu-se procedee chimice adecvate.

Izolarea radonului din soluţie se efectuează în mod obişnuit prin barbotarea unui curent de aer sau prin fierberea soluţiei.

În figura 160 se indică schema unei instalaţii pentru determinarea radonului prin metoda emanaţiei.

Din vasul de barbotare *1*, în care se găseşte soluţia de radiu sau minereu de uraniu, radonul eliminat este trecut printr-un tub în formă de *U*, *2*, care conţine un dezhidratant ($CaCl_2$), apoi se aduce în camera de ionizare *3*.

La saturare, se măsoară curentul de ionizare cu ajutorul unui electrometru adecvat *4*.

Rezultatele obţinute pentru proba de analizat se compară apoi cu cele obţinute pe proba etalon cu conţinut cunoscut de radiu.

Metode similare s-au elaborat şi pentru determinarea conţinutului de toriu.

2. METODE DE ANALIZĂ BAZATE PE EXERCITAREA FLUORESCENŢEI DE RADIAŢII X CU SURSE RADIOACTIVE

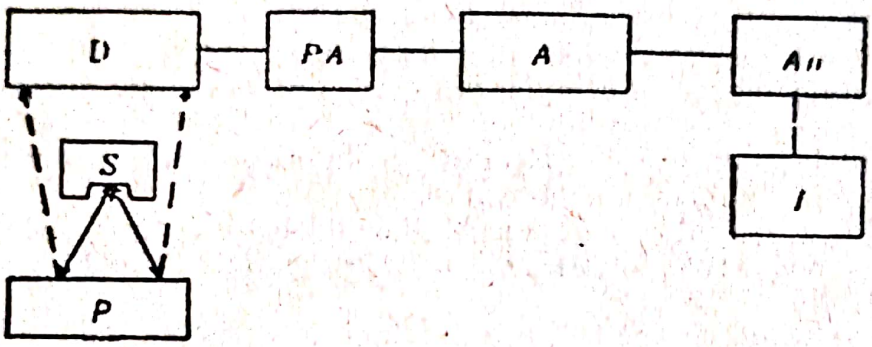
Dacă printr-un procedeu oarecare se acţionează asupra unui electron dintr-un atom, cu o cuantă de energie de valoare suficientă pentru a fi expulzat de pe nivelul pe care îl ocupa, atunci locul rămas liber se completează cu un alt electron de pe un nivel superior. Această tranziţie electronică modifică starea energetică a atomului, transformîndu-l într-o stare ex-

citată. Revenirea acestuia la starea fundamentală duce la apariția unor radiații X de fluorescență caracteristice fiecărui element.

Producerea fluorescenței de raze X prin excitarea atomilor, poáte fi realizată și cu ajutorul unui izotop radioactiv.

Radiațiile emise de o sursă radioactivă dacă sînt îndreptate către o probă de analizat, excită fluorescența de radiații X ale elementelor constituente. Energia radiațiilor X și intensitatea acestora pot fi măsurate cu ajutorul unor detectoare, putîndu-se determina calitativ și cantitativ elementele componente ale probei.

Schema bloc a unei instalații pentru analiza prin excitarea fluorescenței de radiații X cu surse radioactive se prezintă astfel :



în care :

S este sursa radioactivă ;
P — proba de analizat ;
D — detectorul ;
PA — preamplificatorul ;
A — amplificatorul ;
An — analizorul ;
I — înregistratorul.

Excitarea fluorescenței de radiații X se realizează cu surse radioactive de radiații α, β sau γ, formate din izotopi a căror timpi de înjumătățire să fie suficient de mari. Ca sursă de particule α a fost folosit pînă în prezent izotopul radioactiv al poloniului ^{210}Po, care are un timp de înjumătățire de 138 zile.

Pentru radiații β se folosesc sursele care utilizează izotopi ^{3}H sau amestecul izotopilor stronțiului și ai itriului $^{90}Sr+^{90}Y$. Excitarea cu fotoni X sau γ se poate obține prin folosirea unor surse de izotopi radioactivi, ca : tritiu absorbit pe zirconiu $^{3}H/Zr$, cobalt ^{57}Co, cadmiu ^{109}Cd, cesiu ^{137}Cs etc.

Radiațiile excitatoare au diferite energii putînd fi utilizate la analiza unui număr variat de elemente din majoritatea grupelor sistemului periodic.

Detectarea radiațiilor X se poate realiza cu contoare de diferite tipuri, cum ar fi : contoarele Gieger-Müller, contoarele proporționale sau cu cristale scintilatoare.

Detectoarele se aleg în funcție de lungimea de undă și de intensitatea radiațiilor măsurate.

Aplicații ale excitării fluorescenței de radiații X cu surse radioactive, sînt numeroase. Astfel, au fost puse la punct metode de determinare pentru multe metale din minereuri, aliaje, oțeluri și cimenturi.

Excitarea fluorescenței de radiații X cu ajutorul surselor radioactive s-a aplicat cu rezultate bune atît la determinarea apei și a hidrocarburilor

din diferite roci, cît și la determinarea grosimii depunerilor metalice pe diferite suporturi, cum ar fi : zinc din tablele galvanizate sau staniu pe fier.

Aceste metode sînt foarte rapide și precise.

3. METODE DE ANALIZĂ BAZATE PE ABSORBȚIA RADIAȚIILOR NUCLEARE

La interacțiunea cu materia a unui fascicul de radiații nucleare are loc un fenomen de atenuare a intensității fasciculului datorită fenomenelor de absorbție sau împrăștiere a acestor radiații.

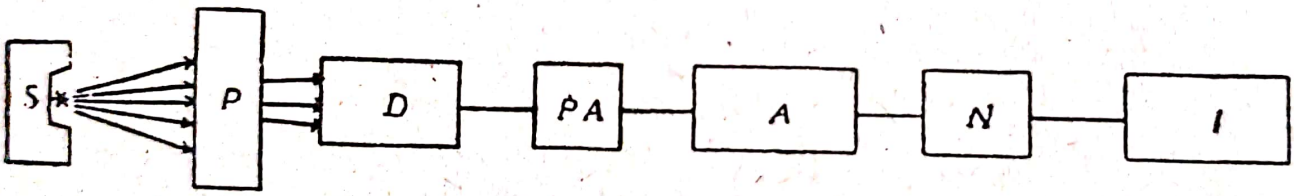
Prin *absorbție*, particulele nucleare cedează materiei prin care trec, întreaga energie, dispărînd complet din fasciculul de radiații nucleare.

Împrăștierea fasciculului de radiații are loc datorită devierilor suferite de particulele nucleare prin ciocniri repetate cu atomii materialului respectiv, care în final pot fi și absorbite.

Absorbția sau împrăștierea radiațiilor nucleare depinde atît de energia radiațiilor radioactive folosite, cît și de compoziția chimică a materialului străbătut.

Dacă o probă de analizat este iradiată, intensitatea radiațiilor care se transmit poate da indicații asupra intensității radiațiilor absorbite și implicit asupra compoziției probei respective.

Principial; instalația experimentală pentru efectuarea unor asemenea determinări, poate fi reprezentată ca în următoarea schemă-bloc :



în care :

S este sursă de radiații (într-un blindaj) ;
P — probă de analizat ;
D — detector de radiații (transmisie) ;
PA — preamplificator al impulsurilor ;
A — amplificator ;
N — numărător de impulsuri ;
I — înregistrator.

Sursele de radiații se aleg astfel încît, pentru energia radiațiilor acestora, elementul de analizat să prezinte o absorbție cît mai diferită de a celorlalți componenți ai probei.

Detectorul, care măsoară radiațiile transmise prin probă în urma iradierii, trebuie să prezinte o eficacitate cît mai bună pentru tipul și energia radiațiilor măsurate. La alegerea acestuia trebuie să se țină seama și de temperatura și presiunea la care se fac măsurătorile.

Pot fi supuse analizei prin acest procedeu, probe în stare solidă (compactă sau pulbere), lichidă sau gazoasă. Acestea se introduc în celule de măsurare, de obicei din material plastic, prevăzute cu ferestre subțiri din beriliu care au rezistență mecanică mare.

Scanned with OKEN Scanner

Prin măsurarea atenuării fluxului de radiaţii se poate determina masa pe unitate de suprafaţă, densitatea probei cît şi grosimea stratului. În toate aceste cazuri se folosesc surse de radiaţii adecvate.

Din valoarea densităţii sau a variaţiei acesteia se poate determina apoi concentraţia unui component în prezenţa altor componenţi ai probei de analizat, cu condiţia ca între atenuările componenţilor respectivi să existe o diferenţă favorabilă.

Analizele prin atenuarea radiaţiilor nucleare sînt indicate în special pentru cazurile în care se urmăreşte variaţia concentraţiei unui component într-un anumit flux tehnologic, ceea ce se pretează foarte bine la automatizare.

Determinarea concentraţiei sau a densităţii lichidelor în curgere se poate efectua în mod continuu, dacă de o parte şi de alta a conductei se fixează o sursă şi un detector de radiaţii asociat apoi cu aparatura electronică de măsurare.

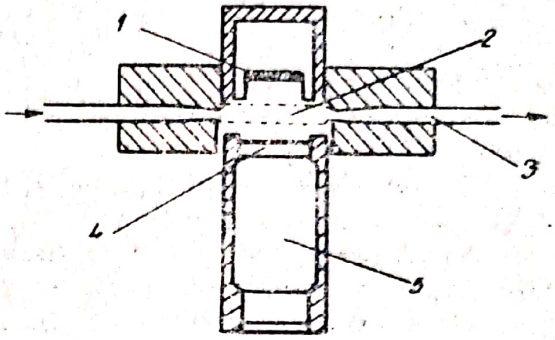


Fig. 161. Schema unui dispozitiv pentru măsurarea continuă a concentraţiei soluţiilor prin metoda absorbţiei radiaţiilor :

1 — sursă; *2* — cameră de iradiere; *3* — tub de alimentare şi de evacuare; *4* — cristal scintilator; *5* — fotomultiplicator.

În figura 161 este dată reprezentarea schematică a unui dispozitiv de măsurare continuă a concentraţiei soluţiilor prin metoda absorbţiei radiaţiilor.

Etalonarea prealabilă a instrumentului de măsură în unităţi de concentraţie sau densitate permite apoi efectuarea citirilor sau înregistrarea grafică continuă a rezultatelor.

Metoda absorbţiei radiaţiilor a fost aplicată în industria petrochimică la determinarea raportului dintre carbon şi hidrogen în hidrocarburi lichide.

Rezultate foarte bune s-au obţinut, cu această metodă, la analiza sulfului din produşii petrolieri lichizi sau a conţinutului de cenuşă din cărbuni, a concentraţiei sedimentelor din suspensii etc.

4. ANALIZA PRIN ACTIVARE

În principiu, analiza prin activare se bazează pe măsurarea activităţii unor izotopi radioactivi produşi prin intermediul unor reacţii nucleare în proba de analizat.

Activitatea izotopilor formaţi este proporţională cu concentraţia acestora în probă.

Reacţiile nucleare produse în probă se realizează, în general, prin iradierea probelor cu neutroni sau particule încărcate.

În aceste condiţii, izotopii stabili (neradioactivi) ai elementelor din proba de analizat sînt transformaţi în izotopi radioactivi ai acelorași elemente sau ai altora învecinate în sistemul periodic.

Scanned with OKEN Scanner

Iradierea probei se realizează într-un tub de iradiere, executat dintr-un material adecvat, prin bombardarea acesteia cu particule nucleare.

De obicei tuburile de iradiere sînt din materiale care se activează slab sau care formează izotopi radioactivi cu timpi de înjumătăţire mici, cum ar fi : polietilena, cuarţul sau aluminiul.

După iradiere (activare), proba se supune unei analize distructive sau nedistructive, măsurîndu-se în final activitatea întregii probe iradiate, printr-un mijloc adecvat de detecţie.

Metoda cea mai frecvent aplicată se bazează pe iradierea concomitentă a unor etaloane, care au fost supuse la un tratament analog cu proba de analizat.

Etaloanele se prepară, de obicei, din metale, oxizi sau săruri sub formă solidă sau în soluţii de concentraţii cunoscute.

Activarea probelor şi etaloanelor se efectuează cu surse izotopice de laborator, în *reactoare nucleare* sau la un *accelerator de particule*, cu particule nucleare de diferite energii, în funcţie de elementele ce trebuie analizate şi de cantitatea acestora în probă.

Activitatea produsă în proba de analizat sau în etaloane poate fi măsurată cu un detector adecvat radiaţiilor ce trebuie măsurate.

Aplicaţiile metodei de analizat prin activare, în diverse domenii ale ştiinţei şi tehnicii, sînt multiple datorită atît sensibilităţii deosebite a determinărilor care depăşeşte toate celelalte metode fizice sau fizico-chimice de analiză cît şi uşurinţei şi rapidităţii ei.

Aplicabilitatea metodei depinde de natura elementului. Pentru ca un element să poată fi determinat prin această metodă, trebuie ca viaţa medie a speciei nucleare obţinute prin activare, să nu fie nici excesiv de scurtă, pentru ca specia radioactivă obţinută să nu dispară din momentul iradierii şi pînă în momentul măsurării şi nici excesiv de lungă, astfel încît să poată exista un număr suficient de procese de dezintegrare în decursul determinării.

Au fost puse la punct un număr mare de metode de analiză prin activare cu neutroni în diverse ramuri ale industriei chimice în agricultură, arheologie, artă, criminalistică, medicină, metalurgie, mineralogie etc.

La noi în ţară aceste metode se aplică la controlul calităţii medicamentelor, la măsurarea cu mare precizie a grosimii unor materiale sau la depistarea defecţiunilor unor piese (defectoscopie), la măsurarea debitelor şi a nivelelor la lichide etc.

D. MĂSURI DE PROTECŢIE ÎMPOTRIVA RADIAŢIILOR

1. INTERACŢIUNEA RADIAŢIILOR NUCLEARE CU ORGANISMUL

Mai mult ca în oricare alt laborator, în laboratorul în care se lucrează cu radiaţii radioactive este necesar să se respecte cu cea mai mare strictețe măsurile de protecţie a muncii, deoarece acţiunea foarte vătămătoare a radiaţiilor radioactive nu poate fi simţită imediat şi direct de organismul uman.

Scanned with OKEN Scanner

Prin interacţiunea radiaţiilor nucleare cu substanţa vie din ţesutul organismului se produc în general fenomenele de ionizare analoage interacţiunii radiaţiilor cu materia fără viaţă. Ceea ce diferenţiază însă cele două acţiuni ale radiaţiilor sînt urmările la care acestea conduc.

Particulele ionizante produc, după iradiere, în organismul viu modificări chimice care duc la distrugerea parţială sau totală a rolului pe care îl îndeplinesc în organism celulele ţesutului respectiv.

Celulele iradiate nu mai pot îndeplini funcţiile lor ceea ce duce la apariţia unor *efecte biologice* foarte grave care apar cu întîrziere de cîteva zile, cîţiva ani sau chiar mai mult.

Dacă modificările produse în timpul iradierii au loc asupra celulelor care se transmit de la individ la individ, atunci pot apare şi *efecte genetice*, care duc la modificări biologice şi ale generaţiilor de urmaşi (deficienţe mintale, malformaţii ale membrelor sau organelor etc.).

S-a constatat de asemenea că organismele tinere (în creştere) sînt mai sensibile la iradiere decît organismele mai vîrstnice.

Efectele biologice provocate de radiaţiile nucleare. În general cele mai importante efecte biologice au loc asupra pielii a sîngelui, a sistemului osos şi a organelor genitale.

Pielea iradiată se înroşeşte, iar la expuneri prelungite devine lucioasă şi iritabilă ; dacă expunerea la radiaţii continuă apar şi arsuri ale pielii (în special mîinile care sînt expuse mai mult). Aceste efecte se produc, atît cu radiaţii γ provenite, de la distanţă sau din apropiere, prin prezenţa substanţelor radioactive pe haine sau pe piele, cît şi cu radiaţii β.

Sîngele poate fi afectat prin ingerarea substanţelor radioactive. În acest fel prin contactul intim care se realizează se produce o scădere a numărului de celule albe, ceea ce are ca efect micşorarea rezistenţei faţă de bacterii sau alte microorganisme.

Sistemul osos are de asemenea de suferit de pe urma radiaţiilor care distrug măduva oaselor în care are loc producerea celulelor albe şi roşii ale sîngelui. Radiaţiile α distrug chiar şi structura oaselor, iar prin fixarea în acestea a unor cantităţi chiar infime de substanţe radioactive cum ar fi radiul se poate produce moartea.

Organele genitale pot fi afectate de radiaţiile radioactive prin efecte genetice şi apariţia sterilităţii (micşorarea fertilităţii).

Modificările genetice produse sub influenţa radiaţiilor radioactive pot apare şi după mai multe generaţii.

Sterilitatea apare în special la bărbaţi în cazul unor expuneri mai mari.

În cazul unor expuneri prelungite la radiaţii apare cancerul la nivelul diverselor ţesuturi ale organismului.

În afara acestor efecte patologice decelabile, expunerea la radiaţii provoacă şi o îmbătrînire prematură a celulelor iradiate şi deci o îmbătrînire prematură a persoanei respective.

Îmbolnăvirea generală a organismului sub acţiunea radiaţiilor radioactive este cunoscută sub denumirea de *boala de iradiaţie*. Semnele îmbolnăvirii apar numai după cîteva zile. În primele ore pot apare unele semne necaracteristice ca : dureri de cap, senzaţie de oboseală, greţuri şi vărsături, dureri abdominale.

Prin respectarea cu stricteţe a regulilor de lucru sub acţiunea radiaţiilor, efectele arătate sînt evitate.

Scanned with OKEN Scanner

Dozele de radiații la care este supus astăzi personalul care lucrează efectiv în întreprinderile sau laboratoarele nucleare, nu produc efecte biologice constatabile medical.

2. PROTECȚIA CONTRA RADIAȚIILOR RADIOACTIVE

Scopul protecției contra radiațiilor radioactive este de a împiedica contactul direct cu substanțele radioactive și de a micșora la maximum acțiunea radiațiilor radioactive asupra organismului, evitîndu-se astfel îmbolnăvirea celor care lucrează în laboratoarele ce utilizează substanțe și radiații radioactive.

În general, organismul iradiat reacționează în sensul refacerii țesutului perturbat de interacțiunea radiațiilor. Această regenerare are loc însă, în general, lent și foarte inegal depinzînd de mulți factori.

Sînt unele efecte biologice, cum ar fi de exemplu, cele genetice (în care moleculele organice sînt distruse prin procesul de ionizare) care se produc ireversibil ; procesul de regenerare nu mai are loc. În acest caz nu mai are importanță fracționarea dozei de radiații primite, deoarece acestea se cumulează și cresc cu doza de radiații primită de celulele sexuale și sînt nocive în imensa majoritate a cazurilor.

Doza maximă permisă reprezintă doza pe care un om adult, normal, o poate primi continuu fără să se producă (în lumina concepțiilor actuale) vreo acțiune nocivă (constatabilă medical) tot timpul vieții sale. Această doză de radiații se măsoară în *remi* care se referă la energia absorbită de țesut. (*Remul* este doza biologică primită de un țesut iradiat care produce același efect biologic ca doza absorbită de un rad (100 ergi/g) de o radiație standard (200 KV). Se apreciază că fiecare rem de radiație reduce viața individului în medie cu aproximativ 15 zile. Din acest punct de vedere nu are o prea mare importanță cu condiția ca doza să fie primită o singură dată sau la intervale de timp mari.

La noi în țară doza maximă permisă pentru întregul organism este de 1,3 remi/an pentru persoanele sub 45 ani, și 2,5 remi/an pentru persoanele de peste 45 ani.

3. ECRANAREA SURSELOR DE RADIAȚII

Pentru apărarea personalului, care lucrează în laboratoarele care folosesc radiații radioactive, de efectele nocive ale acestora, sursele de radiații radioactive trebuie ecranate în așa fel încît doza primită în afara ecranului să se reducă la valoarea dozei permise.

Materialele folosite pentru ecranarea surselor trebuie să aibă o mare putere de absorbție a radiațiilor și să nu producă procese de interacțiune în urma cărora să rezulte emisia altor radiații. Astfel, pentru ecranarea radiațiilor γ se folosește, de obicei, plumbul sub forma unor cărămizi. Grosimea ecranului trebuie să fie aleasă în funcție de intensitatea radiațiilor.

Scanned with OKEN Scanner

Materialele care absorb cel mai puternic radiațiile β și electronii sînt cele cu un mare procent de hidrogen, cum ar fi : apa, bachelita, plasticele etc.

Pentru ecranarea neutronilor este necesară mai întîi o încetinire (moderare) a acestora, iar apoi absorbția lor.

În laborator, pentru sursele de neutroni cu energii mici, se folosește ca moderator apa distilată sau uleiul de parafină. În cazul neutronilor rapizi, moderatorul se înconjoară și cu o foaie de cadmiu, apoi plumb sau o soluție de acid boric sau borax care pot fi și sub formă de pulbere.

Indiferent de ecranările efectuate surselor de radiații radioactive, personalul, care lucrează în laboratoare cu surse de radiații, este obligat să poarte asupra sa în laborator, *avertizorul individual de radiații*. De exemplu, *avertizorul individual sonor de radiații nucleare*, produs de Institutul de fizică atomică — București-Măgurele, care este destinat pentru protecția individuală a personalului ce lucrează în laboratoare cu surse radioactive. El oferă o informație cantitativă în dozimetrie prin semnalarea sonoră a prezenței radiațiilor nucleare. Frecvența impulsurilor sonore este concordantă cu intensitatea radiațiilor primite.

Tot pentru protecția individuală a personalului se mai folosesc *dozimetre individuale înregistratoare* cu peliculă fotografică (film). În prezența radiațiilor radioactive emulsia fotografică se impresionează datorită interacțiunii radiațiilor cu molecule de bromură de argint din emulsie. Această impresionare este funcție de intensitatea radiațiilor cumulate într-o anumită perioadă de timp. Prin developarea peliculei fotografice și măsurarea intensității înnegririi acesteia, se trag concluzii cantitative asupra dozelor de radiații primite într-un anumit interval de timp.

Laboratoarele în care se lucrează cu radiații radioactive sînt prevăzute cu instalații și amenajări speciale. În acest sens, pentru *avertizarea* cît mai eficientă a personalului, laboratoarele sînt prevăzute cu *semnalizatoare* optice și acustice (becuri luminoase, sonerii, sirene, etc.), care se declanșează automat la depășirea nivelului de radiații admis.

Locurile de depozitare a materialelor radioactive cît și mijloacelor de transport ale containerelor, care servesc la păstrarea substanțelor radioactive, sînt prevăzute de asemeni cu sisteme prin semnalizare cu declanșare automată, la depășirea dozelor de radiații admise.

Conform legislației țării noastre, pentru persoanele care lucrează cu radiații radioactive și au primit, într-o anumită perioadă de timp, o doză ce depășește limita admisă, se acordă concedii pînă la refacerea completă a organismului iradiat.

Verificarea cunoștințelor

1. Radiațiile radioactive sînt de trei feluri : _____, _____ și _____. Acestea se pot separa într-un cîmp electric așa cum se indică și în figura 162, alăturată.

Scanned with OKEN Scanner

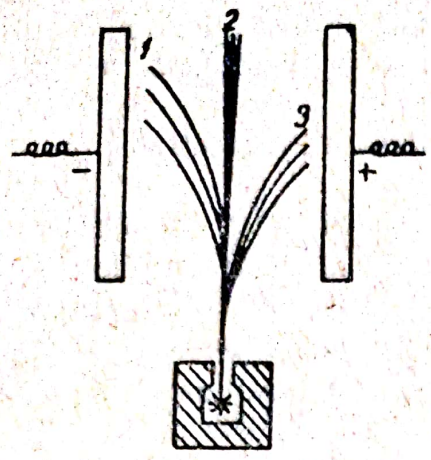


Fig. 162. Separarea în cîmp electric a radiațiilor radioactive.
1 – ——————; 2 – ——————;
3 – ——————.

Să se identifice fiecare tip de radiație, completîndu-se corect legenda figurii.

2. Elementele radioactive naturale sînt clasificate în serii radioactive. Una dintre acestea este seria uraniului din care se dă mai jos un fragment :

$$^{288}_{92}U \xrightarrow{\alpha} Th \xrightarrow{\beta} Pa \xrightarrow{\beta} U \xrightarrow{\alpha} Th \xrightarrow{\alpha} Ra.$$

Să se completeze șirul radioactiv, indicîndu-se în stînga fiecărui simbol chimic masa și respectiv numărul atomic al elementului respectiv.

3. Realizarea unei reacții nucleare constă în bombardarea unui —————— (țintă), cu o particulă bombardantă.

Să se completeze următoarele ecuații ale unor reacții nucleare :

1) $^{14}_{7}N + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{1}_{1}p +$

2) $^{7}_{3}Li + ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{1}_{0}n +$

3) $^{23}_{11}Na + \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{26}_{13}Al$

4) $+ ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C$

5) $^{10}_{5}B + \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}\alpha.$

4. Pentru măsurarea radiațiilor nucleare este necesară o instalație alcătuită dintr-un detector de radiații la care se asociază o serie de circuite electronice.
În acest sens :

a) să se completeze schema-bloc de mai jos a instalației pentru măsurarea radiațiilor nucleare :

în care ;

D reprezintă detectorul de radiații ;
FM — fotomultiplicatorul ;

——— – ——————————————————————;
——— – ——————————————————————;
——— – ——————————————————————;
——— – ——————————————————————;
——— – ——————————————————————;

b) să se indice din ce categorie de detectoare de radiații face parte detectorul din schema de la pct. a).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 11

ANALIZA GAZELOR

În industrie, în general, şi în industria chimică în special se folosesc substanţe chimice gazoase ca materii prime (de exemplu : N_2, O_2, CH_4 şi alte hidrocarburi, Cl_2 etc.) sau se obţin produse finite în stare gazoasă (de exemplu : HCl, HCN, NH_3, butadienă etc.) Starea gazoasă a substanţelor care se întrebuinţează în industria chimică poate să fie permanentă (N_2, O_2, NH^3) sau temporară (apa, acetona, alcoolul metilic etc.), datorită condiţiilor de temperatură şi presiune impuse de tehnica de lucru.

Analiza gazelor presupune determinarea conţinutului substanţelor solide dispersate (determinarea suspensiilor) şi constă din :

— determinarea suspensiilor din gaze ;
— determinarea gazelor temporare ;
— determinarea gazelor permanente.

De asemenea trebuie avut în vedere că mediul înconjurător în afară de litosferă şi hidrosferă are ca parte componentă şi atmosfera în care omul trăieşte.

Din această cauză, caracteristicile igienico-sanitare ale atmosferei trebuie menţinute şi conservate în cele mai bune condiţii. În vederea realizării acestui deziderat trebuie să se controleze permanent conţinutul de gaze toxice din atmosferă.

Gazele ejectate în atmosferă de la instalaţiile siderurgice, şi instalaţiile chimice etc. sînt mai întîi purificate şi analizate. Dacă conţinutul de gaze toxice CO, H_2S sînt sub limitele de nocivitate, gazele reziduale sînt evacuate. În caz contrar, sînt din nou tratate pentru purificarea şi aducerea lor la indicatorii de calitate ceruţi.

În ultimii ani, analiza gazelor se efectuează cu ajutorul metodelor instrumentale, în majoritatea lor automatizate. Cu toate acestea, metodele chimice (numite clasice) se mai utilizează în mare măsură în laboratoarele de chimie, mai ales acolo unde, din punct de vedere economic, nu este rentabilă folosirea unor analizoare automate. De multe ori metodele instrumentale sînt verificate cu ajutorul metodelor clasice, mai ales cînd există dubii asupra rezultatelor înregistrate pe cale instrumentală.

Din aceste motive se vor prezenta metodele generale de determinare a gazelor.

Pentru analiza gazelor, care în principiu se realizează prin absorbţia selectivă a componentului gazos de analizat, se întrebuinţează reactivi chimici adecvaţi. Aceşti reactivi se pot realiza în laborator.

Scanned with OKEN Scanner

Se vor prezenta gazele care se analizează și reactivii folosiți pentru absorbție.

Bioxidul de carbon și gazele acide se absorb frecvent în soluție de *hidroxid de potasiu* 20%. Hidroxidul de potasiu este preferat hidroxidului de sodiu, deoarece carbonatul de potasiu care se formează prin absorbția bioxidului de carbon este mai solubil decît ar fi carbonatul de sodiu în soluția de hidroxid de sodiu. Deci soluția absorbantă nu trebuie schimbată așa de des, iar pipeta nu se va astupa din cauza cristalelor de carbonat.

Compușii acetilenici. S-a dovedit că hidrocarburile acetilenice care au un hidrogen terminal (R—C≡CH) pot fi absorbite cu *cianură mercurică* în soluție de hidroxid de potasiu. Este de asemenea folosită soluția de tetraiodomercuriat de potasiu în mediu alcalin, sau soluție de brom 0,1 N.

Compușii etilenici. Propilena și compușii superiori nesaturați pot fi absorbiți în acid sulfuric 87%. Pentru determinarea compușilor nesaturați (inclusiv etilena) se mai pot folosi și alte soluții.

Astfel, cel mai vechi reactiv este acidul sulfuric fumans, dar acesta absoarbe și izobutanul și alte cîteva parafine inferioare.

Soluția de brom este recomandată, de asemenea, pentru absorbția compușilor nesaturați cu condiția ca amestecul gazos să nu fie menținut în contact prelungit cu amestecul de soluție și în prezența luminii deoarece bromul atacă parafinele care pot fi prezente alături de compușii nesaturați.

Cîteva *soluții mercurice* sînt întrebuințate pentru absorbția etilenei. De exemplu, soluția mercurică în acid sulfuric se prepară prin amestecarea a 228 g de sulfat mercuric cu 690 cm^3 acid sulfuric 22% și 480 g sulfat de magneziu hidratat cu șapte molecule de apă ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$). Soluția obținută este limpezită prin decantare. Înainte de folosire se barbotează prin ea timp de aproximativ două ore, azot. Se mai folosește și o altă soluție mercurică în mediu de acid azotic preparată din 600 g de azotat de sodiu cu 800 cm^3 apă distilată, 100 g azotat mercuric dihidrat ($Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$) și 133 cm^3 acid azotic 17 M, dar acesta nu are o capacitate satisfăcătoare de absorbție.

Oxigenul. Pentru absorbția și determinarea oxigenului se utilizează o soluție alcalină de *pirogalol*. Soluția se obține prin dizolvarea a 39 g de hidroxid de potasiu în 50 cm^3 de apă, răcind soluția rezultată și adăugînd o soluție de 27,5 g pirogalol în apă. Amestecarea va trebui să fie efectuată sub un curent de azot. Soluția va dizolva mari cantități de oxigen dar atunci cînd sînt prezente în probă conținuturi mai mari de 50%, va transforma și oxidul de carbon în bioxid de carbon.

Dacă soluția este alcalină, bioxidul de carbon și gazele acide vor fi îndepărtate înainte de determinarea oxigenului.

Sînt și soluții comercializate pentru absorbția oxigenului care au o selectivitate ridicată și nu transformă oxidul de carbon în bioxid de carbon, dar au capacitatea de reținere mai mică. Denumirea lor este *oxorbent*.

Clorura cromoasă poate fi utilizată pentru absorbția oxigenului, dar are capacitate mică. Soluția clorurii cromoase se prepară prin amestecarea a 90 cm^3 de acid clorhidric concentrat cu 900 cm^3 de soluție apoasă satu-

Scanned with OKEN Scanner

rată de clorură cromică, care a fost redusă pe amalgamul de zinc timp de 48 de ore.

Oxidul de carbon. *Clorura cuproasă* în mediu amoniacal este folosită pentru determinarea monoxidului de carbon. Soluţia se prepară prin amestecarea a 400 g de clorură cuproasă cu 1 800 cm^3 de acid clorhidric concentrat şi 400 cm^3 apă. Soluţia este plasată într-o pipetă în care este menţinut cuprul în stare redusă. Gazul rezidual este trecut prin hidroxid de potasiu, pentru a reţine acidul clorhidric. Soluţia va absoarbe şi oxigenul.

Un alt reactiv pentru oxidul de carbon este *amestecul de sulfat cupros şi β-naftol.* Acesta se obţine prin amestecarea a 50 g de oxid cupros cu 200 cm^3 de acid sulfuric concentrat ($\rho = 1{,}84$), 75 cm^3 de apă distilată şi 25 g de β-naftol. Cu acest reactiv se obţin rezultate mai puţin satisfăcătoare decît cu clorura cuproasă.

Oxigenul şi compuşii organici nesaturaţi provoacă interferenţe.

Hidrogenul este trecut, de obicei, peste *oxid de cupru încălzit* la 300 °C. Compuşii nesaturaţi interferă, de aceea ei trebuie îndepărtaţi înainte de a se determina hidrogenul. Hidrocarburile saturate nu interferă dacă temperatura este menţinută la 300 °C, sau la valori mai scăzute.

Dacă oxidul de cupru se consumă, acesta se regenerează prin trecerea oxigenului peste cuprul redus la o temperatură ridicată.

Paladiul poate de asemenea fi folosit pentru absorbţia hidrogenului în locul oxidului de cupru, În acest scop, paladiul trebuie fixat pe fibre de azbest. Pentru obţinerea azbestului paladat se iau fibre de azbest şi 1 g de clorură paladoasă în 100 cm^3 apă, se fierbe amestecul 10 min şi apoi se adaugă 5 g formiat de sodiu şi 10 g hidroxid de sodiu dizolvate în apă. Se fierbe amestecul rezultat aproximativ 20 de minute, se filtrează, se spală şi se usucă la 100 °C.

Proba care conţine hidrogen este amestecată cu oxigen sau cu aer şi se trece peste paladiu la 100 °C.

La temperaturi mai ridicate se pot oxida şi parafinele.

Parafinele se determină prin combustie, hidrogenul trebuie să fie îndepărtat înainte de determinarea acestora.

2. METODE DE ANALIZĂ A GAZELOR

Metodele de analiza gazelor prezentate în această lucrare sînt următoarele :

a) Metode gravimetrice.

b) Metode bazate pe variaţia de volum produsă de absorbţia unor componenţi — metoda Orsat.

c) Metode bazate pe determinarea în soluţie a compuşilor gazoşi absorbiţi.

d) Metode bazate pe măsurarea unei proprietăţi fizice care este proporţională cu concentraţia.

Scanned with OKEN Scanner

a. **Metode gravimetrice**

Metoda gravimetrică constă în cîntărirea exactă a gazului de dozat, după ce acesta a fost absorbit într-un lichid cu o masă cunoscută sau după ce a fost absorbit pe un corp solid adecvat. În mod curent, substanţele lichide absorbante sau substanţele solide absorbante se introduc în tuburi cu robineţi în formă de *U*.

Aceste tuburi se cîntăresc la balanţa analitică, înainte şi după absorbţie (sau adsorbţie) şi prin diferenţă se calculează masa gazului reţinut. Metoda se aplică cu rezultate bune pentru dozarea bioxidului de carbon din carbonaţi simpli sau micşti (dolomiţi).

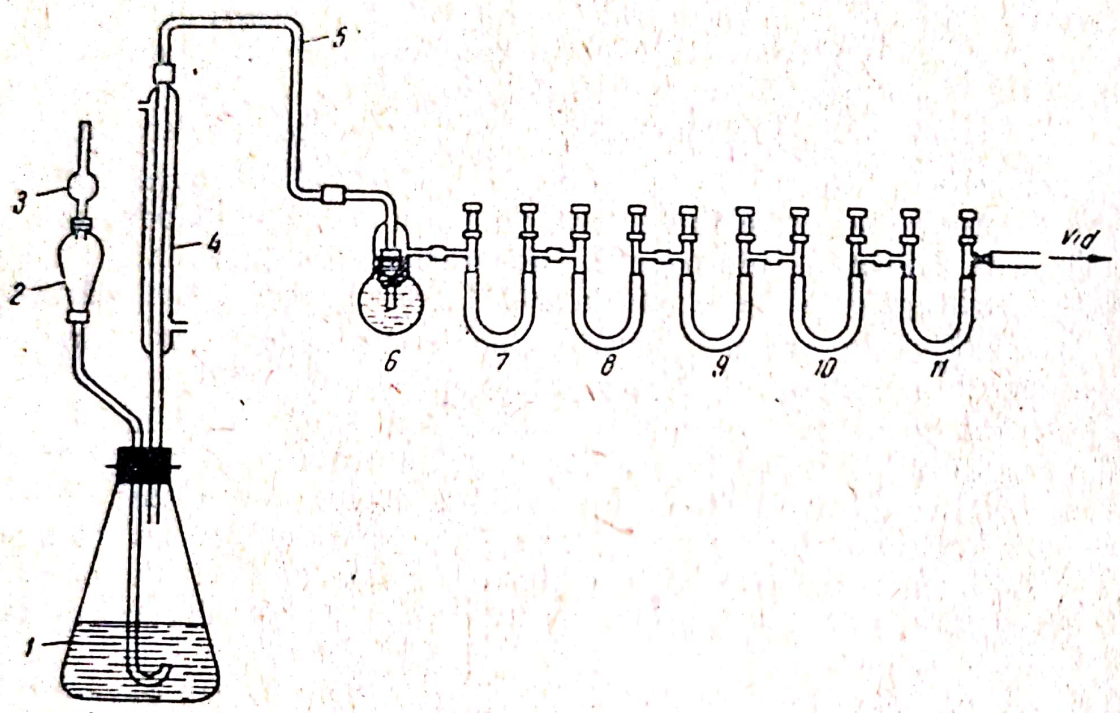


Fig. 163. Instalaţie pentru analiza gravimetrică a bioxidului de carbon.

Tehnica de lucru : Proba de analizat ($MgCO_3$) cîntărită exact, (fig. 163) se introduce în vasul de reacţie *1*, în care se adaugă, din pîlnia *2*, acid clorhidric lipsit de bioxid de carbon.

Pentru a proteja acidul clorhidric de absorbţia bioxidului de carbon din aer pîlniei *2* i se ataşează un tub *3* cu calce sodată ($CaO+NaOH$). La adăugarea acidului clorhidric peste carbonatul de magneziu se formează bioxidul de carbon care se degajă. Alături de CO_2 sînt antrenaţi şi vapori de apă care la trecerea prin refrigerentul *4* sînt condensaţi şi revin în vasul *1* de reacţie.

Gazul trece apoi prin tubul *5* şi vasul *6* în care se află acid sulfuric şi se usucă în tuburile în formă de U *7* şi *8*. În tubul *7* se introduce clorură de calciu anhidră pentru reţinerea eventualelor urme de apă, iar în vasul *8* sulfat de cupru anhidru pentru a reţine urmele de hidrogen sulfurat (dacă proba ar conţine urme de sulfuri). Piesa cea mai importantă a acestei instalaţii este tubul *9*, în care se găseşte un amestec format din fire de azbest şi hidroxid de sodiu foarte pur numit *natron-azbest*.

Pentru a preveni pătrunderea bioxidului de carbon sau a vaporilor de apă în tubul *9*, acesta se protejează cu tuburile *10* şi *11*, în care se introduce acid sulfuric şi respectiv calce sodată ($CaO+NaOH$). Dacă determi-

Scanned with OKEN Scanner

narea bioxidului de carbon trebuie să fie de precizie foarte mare, se pot folosi mai multe vase de reținere.

Urmele de gaz din vasul *1* sînt aduse în tubul *9*, prin absorbție la vid, montînd instalația la o trompă de apă sau la o pompă de vid.

Masa bioxidului de carbon din proba de analizat se determină efectuînd diferența dintre masa tubului *9*, după absorbție și înainte de absorbție.

În ultimii ani, bioxidul de carbon se determină prin metoda termografică. În principiu, o determinare termogravimetrică constă în cîntărirea probei de analizat cu o termobalanță și calcinarea acesteia într-un curent de gaz inert, timp în care carburanții se descompun degajîndu-se bioxidul de carbon. Înregistrîndu-se scăderea masei probei de analizat, care corespunde bioxidului de carbon conținut în probă, se determină bioxidul de carbon din proba de analizat.

b. Metode bazate pe variația de volum produsă de absorbția succesivă a unor componenți — Metoda Orsat

Pentru determinarea mai multor gaze din aceeași probă (același amestec) se utilizează *metoda Orsat*, care constă în trecerea amestecului printr-o serie de soluții, ce reține succesiv și într-o anumită ordine componenții gazoși, pentru care soluțiile sînt selective.

După fiecare trecere a amestecului gazos (în ordinea necesară) se măsoară (în condiții normale) scăderea volumului de gaz, datorită absorbției și se calculează conținutul procentual al acestuia față de volumul inițial (în condiții normale) al amestecului.

Soluțiile de absorbție sînt tocmai cele prezentate în paragraful „Reactivi chimici pentru analiza gazelor".

Aparatul Orsat (fig. 164) poate fi folosit în laborator sau pe teren, unde se efectuează analiza de gaze.

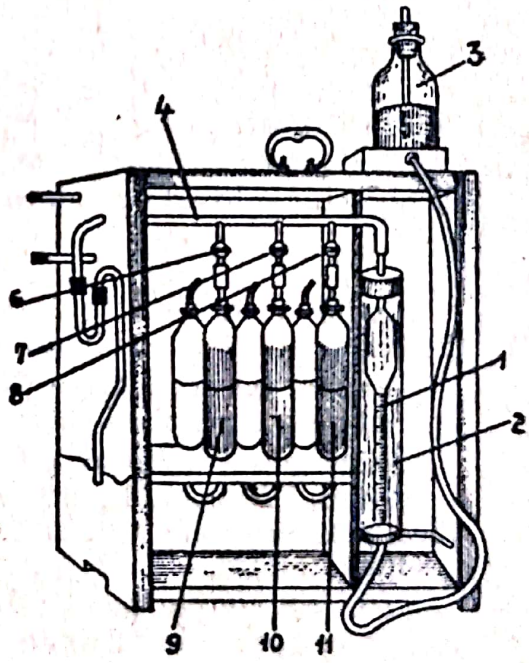


Fig. 164. Aparat Orsat.

Acest aparat este alcătuit dintr-o biuretă de gaz *1*, în formă de tub, prezentînd o bulă la partea superioară și etalonată cu diviziuni de cîte 0,2 cm^3, la partea inferioară. Biureta *1* este introdusă într-un vas cilindric *2*, în care se pune apă pentru a menține o temperatură constantă a gazului al cărui volum variază cu temperatura. Partea superioară a biuretei comunică cu tubul de distribuție *4* al gazului de la care pleacă tuburi prevăzute cu robinetul spre exterior. Din tubul de distribuție *4*, pleacă alte trei tuburi prevăzute cu robinetele *6*, *7* și *8*, care închid și deschid pătrunderea gazului în pipetele cu soluții absorbante *9*, *10* și *11*.

Metoda Orsat a fost și mai este utilizată pentru controlul eficienței furnalelor boilerelor și în alte scopuri în care se folosește arderea materialelor organice cu aer.

Scanned with OKEN Scanner

Se determină bioxidul de carbon, oxidul de carbon şi oxigenul pentru a calcula eficienţa arderii. Bioxidul de carbon şi oxigenul conţinut permit evaluarea materialului ars şi respectiv excesul de aer care a fost întrebuinţat. Prezenţa monoxidului de carbon şi un conţinut scăzut de oxigen indică faptul că nu a fost suficient aer şi că arderea este incompletă. Un conţinut prea mare de O_2 indică faptul că a fost utilizat prea mult aer. În acest mod, randamentul încălzirii scade, deoarece se consumă inutil căldură pentru încălzirea excesului de aer.

Multe centrale de bloc sau boilere au montate instrumente automate de control al conţinutului de bioxid de carbon şi oxigen, astfel încît să se poată regla debitul de aer care trebuie să întreţină arderea. Chiar şi în aceste cazuri metoda Orsat se aplică pentru verificarea rezultatelor înregistrate de instrumentele automate de analiză.

Tehnica de lucru. Se deschide robinetul 5 şi se introduce în biureta *1* un volum de 100 cm^3 din amestecul de gaze de analiză, realizînd vid în biuretă cu vasul de nivel *3* ; se închide robinetul 5 şi se deschid pe rînd robinetele *6*, *7* şi *8*, gazul fiind introdus succesiv în cele trei pipete absorbante. După fiecare trecere se citeşte volumul de gaz rămas, diferenţa pînă la 100% exprimînd procentul de gaz absorbit.

În pipeta *9* se află o soluţie de hidroxid alcalin pentru bioxidul de carbon, în pipeta *10*, soluţia de pirogalol pentru absorbţia oxigenului, iar în pipeta *11*, soluţia amoniacală de clorură cuproasă pentru monoxidul de carbon. Deci, succesiunea absorbţiei este următoarea : mai întîi bioxidul de carbon, apoi oxigenul şi în cele din urmă monoxidul de carbon.

c. Metode bazate pe absorbţia gazelor în soluţie

Se vor prezenta metodele pentru analiza oxidului de carbon, hidrogenului sulfurat, mercaptanilor, acetilenei, bioxidului de sulf.

Oxidul de carbon poate fi determinat prin oxidarea lui la bioxid de carbon cu pentoxid de iod, conform reacţiei :

$$5\,CO + I_2O_5 \rightarrow 5\,CO_2 + I_2$$

Iodul rezultat poate fi titrat cu o soluţie standard de tiosulfat de sodiu sau poate fi determinat bioxidul de carbon rezultat.

Pentru fiecare mol de CO_2, corespunde cîte un mol de CO, iar pentru un mol de I_2 corespund cinci moli de CO din probă.

Hidrogenul sulfurat poate fi detectat, adesea, organoleptic pe baza mirosului. Hidrogenul sulfurat conţinut în cantităţi de 0,010% poate provoca pierderea simţurilor. Concentraţii peste 0,060% cauzează moartea în cîteva minute.

Un test simplu pentru H_2S se face cu o hîrtie de filtru umectată cu soluţie de acetat de plumb — hîrtia devine neagră în prezenţa hidrogenului sulfurat.

Pentru determinarea unor cantităţi mici de hidrogen sulfurat, gazul este barbotat, într-o soluţie de sulfat de cadmiu în 0,05 M H_2SO_4. Gazul este măsurat cu un debitmetru. Soluţia este transferată într-un vas de titrare, unde este adăugat un volum cunoscut din soluţia standard de iod. Culoarea iodului adăugat va dispare pînă cînd se va consuma aproximativ tot sulful. Un exces de aproximativ 1 cm^3 este adăugat notîndu-se vo-

Scanned with OKEN Scanner

lumul total de iod adăugat. După ce se adaugă 3 cm^3 acid clorhidric concentrat este titrată soluţia cu o soluţie de tiosulfat.

Mercaptanii pot fi determinaţi prin aceeaşi metodă ca şi hidrogenul sulfurat folosind clorura de cadmiu în mediu de hidroxid de sodiu.

Această soluţie va reţine atît hidrogenul sulfurat cît şi mercaptanii. Dacă se urmăreşte determinarea separată a hidrogenului sulfurat de mercaptani, se va barbota gazul prin soluţia acidă de sulfat de cadmiu şi apoi se va barbota prin soluţia alcalină de clorură de cadmiu.

Tehnica de lucru este asemănătoare cu cea a hidrogenului sulfurat.

Bioxidul de sulf este reţinut relativ uşor în apă.

Soluţia obţinută este acidă şi cu caracter reducător (H_2SO_3). Din această cauză se poate determina prin titrare cu o soluţie standard de iod. Se adaugă un mic exces de iod, care este titrat cu tiosulfat de sodiu.

Soluţia în care se absoarbe bioxidul de sulf trebuie să fie păstrată în atmosferă inertă (N_2), pentru a nu se oxida acidul sulfuros la acid sulfuric.

O altă metodă pentru dozarea bioxidului de sulf constă în oxidarea acidului sulfuros la acid sulfuric cu apă oxigenată şi determinarea acestuia sub formă de sulfat de bariu.

Acetilena. Se trece proba prin soluţie de sulfat de cupru amoniacal redus cu clorhidrat de hidroxilamină. Cuprul înlocuieşte hidrogenul acetilenei dînd acetilura de cupru de culoare roşie.

Culoarea roşie este utilizată pentru determinarea colorimetrică a acetilurii în cantităţi foarte mici. Acetilenele superioare reacţionează de asemenea cu cuprul redus, dar viteza de reacţie este foarte mică şi culoarea diferă de cea a acetilurii de cupru, numai aceasta fiind roşie. Dacă gazele conţin peste 50 ppm de acetilenă, precipitatul de acetilenă de cupru se filtrează şi se spală.

Precipitatul obţinut nu trebuie să devină uscat, deoarece, în general, acetilurile sînt sensibile la şoc în stare uscată.

Precipitatul se dizolvă şi se determină cuprul printr-o metodă cunoscută (volumetrică, spectrofotometrică, electrochimică, etc.).

d. Metode bazate pe măsurarea unei proprietăţi fizice proporţională cu concentraţia

Pentru urmărirea continuă a compoziţiei unui gaz, în instalaţiile industriale se folosesc analizoare automate. Majoritatea analizoarelor automate au avantajul înregistrării analizelor efectuate. Unele dintre ele sînt cuplate cu debitmetrele, care introduc materiile prime în vasele de reacţie, astfel încît funcţie de rezultatul analizei, se optimizează procesul de producţie.

Pe lîngă dezvoltarea industrială, extinderea analizei automate de gaze s-a impus şi ca o necesitate a analizei schimbărilor compoziţiei atmosferei, la intervale de timp relativ mici (controlul poluării atmosferice).

Metodele automate de analiză au avantajul că sînt sensibile, selective, precise şi rapide.

Analizoarele automate, care sînt în prezent comercializate pentru analiza gazelor au la bază următoarele principii de funcţionare :

— absorbţia radiaţiilor infraroşii ;
— măsurarea susceptibilităţii magnetice ;

Scanned with OKEN Scanner

— măsurarea vitezei de propagare a gazelor ;

— adsorbția și desorbția selectivă a gazelor de pe un suport solid sau solid-lichid (v. cap. cromatografia de gaze) ;

— refracția luminii de către gazul analizat ;

— măsurarea conductibilității electrice a unui amestec gazos binar ;

— măsurarea diferenței de potențial cu ajutorul unui cuplu de electrozi electrod ion-selectiv și electrod de referință, care a fost introdus într-o soluție ce a absorbit gazul de analizat.

Deși principiile care stau la baza funcționării unui analizor, sînt foarte variate, orice analiză automată care se efectuează în flux continuu are în principiu următoarele faze :

Faza 1. Prelevarea în mod continuu sau la anumite intervale de timp a unei cantități de probă de analizat, prin intermediul unui dispozitiv convenabil ales (pompă peristaltică, seringi automate etc.).

Faza 2. Adăugarea reactivilor în mod similar prin intermediul unor sisteme de injecție controlate electric, sisteme peristaltice sau hidraulice. Uneori această operație poate lipsi, de exemplu în cazul determinărilor „in situ".

Faza 3. Realizarea condițiilor optime pentru obținerea unui randament maxim al reacțiilor care se produc (încălzirea produșilor de reacție sau răcirea acestora, termostatarea mediului de reacție), asigurarea unui timp de contact suficient între reactivi și probă, crearea unei perioade necesare dezvoltării coloratiei produșilor de reacție, filtrarea sau îndepărtarea gazelor rezultate, măsurarea temperaturii etc.

Faza 4. Cea mai importantă fază este faza a patra, în care se realizează dozarea produșilor de reacție (electrometric, colorimetric, magnetic etc.). Semnalul electrochimic, optic, preluat din proba de analizat este mai întîi amplificat și apoi înregistrat, putînd fi conectat la diferite sisteme de optimizare a unui proces tehnologic sau de alarmare.

Faza 5. O constituie verificarea exactității rezultatelor obținute. Pentru aceasta, la anumite intervale, se introduc în sistem soluții standard, de concentrație cunoscută ; uneori, în funcție de aparatura disponibilă se poate asigura sistemului o calibrare automată.

Urmărirea tuturor acestor faze și crearea dispozitivelor corespunzătoare a dus la realizarea sistemelor de control continuu și automat care poartă numele de *monitoare*.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 12

APLICAȚIILE METODELOR FIZICE, CHIMICE ȘI FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Metodele fizice, chimice şi fizico-chimice de analize au o aplicabilitate largă în cele mai variate domenii cum sînt : explorările biochimice ale organismului uman, analizele tehnice şi controlul fabricaţiei produşilor din industria chimică anorganică şi organică, analiza calităţii apelor de suprafaţă şi industriale, precum şi analiza combustibililor, carburanţilor şi lubrifianţilor.

În ultimii ani, analiza materiilor prime a produşilor intermediari şi finiţi se realizează în mod continuu cu ajutorul instrumentelor automate de analiză care permit semnalarea la timp a modificărilor ce pot apare într-o linie tehnologică a unui proces industrial.

Pe baza rezultatelor analizelor efectuate se stabilesc condiţiile de optimizare a proceselor tehnologice.

A. APLICAŢII ÎN BIOCHIMIE

1. IMPORTANŢA EXPLORĂRII BIOCHIMICE

Un domeniu extrem de vast în care îşi găsesc aplicabilitatea metodele fizico-chimice de analiză este *biochimia*. Biochimia este o „ştiinţă a vieţii“ care are un obiectiv complex, studiul fenomenelor vieţii.

Explorarea biochimică presupune cunoaşterea naturii chimice a părţilor componente ale celulei, înţelegerea şi aprofundarea fenomenelor metabolismului, studiul enzimelor şi hormonilor, precum şi al funcţiilor biochimice speciale ale anumitor organe. Metodele fizico-chimice de analiză permit pătrunderea în intimitatea fenomenelor care au loc în organism şi sînt un instrument deosebit de preţios în stabilirea sau precizarea diagnosticului bolnavului şi implicit în aplicarea unui tratament eficace.

Investigarea complexă a organismului se efectuează, prin aşa numitele „analize“ biochimice, care se fac în laboratoarele moderne.

Există astăzi posibilitatea de a investiga funcţiile şi structura unor organe sau aparate, concentraţia unor substanţe secretate sau produse în

Scanned with OKEN Scanner

organism (uree, colesterol, glucoză), numărul și tipul elementelor celulare din sînge sau alte lichide ale organismului (urină, bilă etc.).

În etapa actuală se tinde să se reducă durata de efectuare a determinărilor biochimice și să se perfecționeze tehnica de lucru prin punerea la punct a unor micrometode de analiză (dozări de substanțe în cantități foarte mici de produs biologic) și diversificarea aparaturii.

De asemenea, laboratoarele utilizează tipuri de instrumente și aparate automate care măresc precizia determinărilor și micșorează timpul de lucru, în cazul multor analize (pipete, biurete și seringi automate, „autoanalizorul" — aparatul automat pentru analizele medicale).

Se vor prezenta detaliat o serie de tehnici de analiză biochimică pentru efectuarea cărora se apelează la unele metode fizico-chimice descrise anterior. Deoarece pentru unele determinări există două sau mai multe variante, vor fi redate numai metodele de lucru care au fost recomandate laboratoarelor de biochimie de către *Comisia de specialitate a Prezidiului Academiei de Științe Medicale în anul 1975*.

2. DOZAREA PROTEINELOR

Proteinele sînt produși naturali cu structură macromoleculară care se transformă prin hidroliză în aminoacizi. Fiecare proteină conține o *catenă polipeptidică* compusă din cîteva zeci sau sute de resturi de aminoacizi :

$$H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-CO\ldots NH-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Proprietățile specifice ale diverselor proteine sînt determinate tocmai de numărul și natura grupelor R și de succesiunea lor în catena principală polipeptidică.

În natură există un număr foarte mare de proteine care diferă între ele prin structură, funcțiunile îndeplinite în organism și specificitatea lor.

Proteinele se pot clasifica în trei grupe principale :

1) **Proteinele fibroase** (scleroproteine), care sînt insolubile, au structură fibroasă și servesc ca substanțe de susținere și de schelet. Cele mai importante sînt *keratina* din pene, unghii, păr și *colagenul* care este un component al pielii și oaselor.

2) **Proteinele globulare** (sferoproteine) solubile în apă sau în soluții diluate de săruri ; sînt formate din macromolecule sferice.

Din proteinele globulare fac parte *proteinele plasmei sanguine*.

Sîngele este o suspensie a unor corpuscule vizibile la microscop, globulele roșii (hematii) și globulele albe, într-un lichid omogen denumit plasmă. Hematiile conțin proteina colorată în roșu, denumită h e m o g l o b i n ă. Plasma conține circa 7—8% proteine, denumite f i b r i n o g e n, g l o b u l i n e și a l b u m i n e. Fibrinogenul este acea proteină care coagulează ușor formînd un gel, fibrina.

Dacă se lasă sîngele să coaguleze și apoi se centrifughează se obține *serul* care se deosebește de plasmă prin absența fibrinogenului.

Scanned with OKEN Scanner

Albuminele sînt solubile în apă distilată, iar globulinele se dizolvă numai în soluţii diluate de electroliţi.

Alte proteine globulare sînt *proteinele din muşchii animalelor*, din *vegetale*, *hormonii proteici* şi *enzimele*.

3) **Protidele** sînt proteinele care conţin, în afară de catene polipeptidice de aminoacizi şi grupe cu structură chimică diferită.

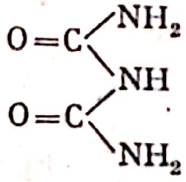
Dozarea proteinelor totale şi fracţionarea lor electroforetică dau indicaţii asupra funcţiei ficatului în sinteza proteinelor plasmei şi în catabolismul proteic.

a. Dozarea proteinelor totale : metoda biuretului

1) *Dozarea proteinelor totale în ser şi plasmă*

Principiul metodei. Determinarea cantitativă a proteinelor are la bază formarea unui complex proteic de culoare albastră prin reacţia proteinelor cu ionii de cupru bivalenţi (Cu^{2+}), în soluţie alcalină. Intensitatea culorii este proporţională cu concentraţia proteinelor serice.

Metoda permite dozarea proteinelor totale şi a albuminelor. Reacţia poartă denumirea de „reacţia biuretului", deoarece cel mai simplu compus care conţine în moleculă legături peptidice şi dă această reacţie este *biuretul :*



Reactivi

1) Soluţie stoc : se dizolvă 4,5 g tartrat de sodiu şi potasiu (sare Seignette) în 40 cm^3 hidroxid de sodiu 0,2 N. Se adaugă cu agitare continuă 1,5 g sulfat de cupru dizolvat în 10 cm^3 apă, apoi 0,5 g iodură de potasiu şi se aduce la 100 cm^3 cu hidroxid de sodiu 0,2 N. Se conservă în sticlă brună.

2) Soluţie de lucru : se diluează un volum soluţie stoc cu patru volume diluant.

3) Diluant : se dizolvă 5 g iodură de potasiu în 1 000 cm^3 hidroxid de sodiu 0,2 n. Se conservă în sticlă brună.

4) Clorură de sodiu soluţie 0,9 %.

5) Standard : a) Ser standard cu conţinut cunoscut de proteine. b) Albumină umană cristalizată : se dizolvă 500 mg albumină cristalizată în 10 cm^3 clorură de sodiu soluţie 0,9 %. Se conservă în stare îngheţată cîte 0,5 cm^3 soluţie în tuburi închise ermetic. Pentru efectuarea dozărilor se dezgheaţă un tub şi se foloseşte o singură dată.

Aparatură : fotometru cu filtre sau spectrofotometru.

Scanned with OKEN Scanner

Tehnica de lucru. Se pregătesc eprubete pentru probele de ser de dozat, blancul fiecărei probe, blancul reactivilor și standard și se pipetează reactivii în aceste eprubete conform tabelei.

	Probă ser	Blanc probă	Blanc reactiv	Standard
Soluție de lucru cm^3	5	—	5	5
NaCl 0,9% cm^3	—	5	0,1	—
Ser, cm^3	0,1	0,1	—	—
Standard, cm^3	—	—	—	0,1

Se amestecă conținutul eprubetelor și după 30 min se citesc extincțiile blancurilor probelor și standardului față de blancul reactivilor cu fotometrul Pulfrich (filtrul S 57), în cuvă de 1 cm. Dacă se efectuează citirea la un spectrofotometru, se măsoară extincțiile la lungimea de undă 546 nm, fără a mai fi necesar standardul.

Calcul

În cazul citirii la fotometrul cu filtre :

Dacă :

CS este concentrația standardului exprimată în g/100 cm^3 ser ;
EP — extincția probei ;
EBP — extincția blancului probei ;
ES — extincția standardului.

Atunci :

$$\frac{EP - EBP}{E \cdot S} \cdot CS = \text{g proteine/100 } cm^3 \text{ ser}$$

Valori normale : 6,7—8,7 g/100 cm^3 ser.

2) *Dozarea proteinelor totale în urină*

Reactivi

Se folosesc aceeași reactivi ca la dozarea proteinelor serice și în plus acid percloric 0,66 n preparat prin amestecarea a 5,7 ml acid percloric 70% cu apă distilată, pentru a se aduce la 100 cm^3.

Aparatură : fotometru cu filtre sau spectrofotometru.

Tehnica de lucru. Se pipetează 2 cm^3 urină într-o eprubetă de centrifugă și se adaugă 2 cm^3 acid percloric rece. Se lasă să stea 5 min și apoi se centrifughează la 3 000 rot/min, timp de 5 min. Se decantează supernatantul și se lasă eprubeta de centrifugă să se scurgă cu gura în jos pe o hîrtie

Scanned with OKEN Scanner

de filtru. Se adaugă peste precipitat 3,5 cm^3 soluție de lucru, se amestecă și după 30 min se măsoară extincția probei față de soluția de lucru la 546 nm în cuvă de 1 cm.

Calcul.

Pentru spectrofotometru, la 546 nm.
Coeficientul de extincție procentual :

$E^{1\%}_{1\,cm} = 2{,}77$

Volumul probei $= VP = 2\ cm^3$
Volumul final $= VF = 3{,}5\ cm^3$ (volumul soluției de lucru) $+ 0{,}1\ cm^3$ (volumul aproximativ al precipitatului) $= 3{,}6\ cm^3$.

$$EP/2{,}77 \cdot VF/VP \cdot 10 = EP/2{,}77 \cdot 3{,}6/2{,}0 \cdot 10$$

$EP \times 6{,}5 =$ g proteine/l urină.

b. **Albumine și globuline serice : metoda biuretului**

Principiul metodei. Globulinele serice sînt precipitate cu sulfit de sodiu și după adăugarea de eter etilic sînt separate de albumine prin centrifugare.

Albuminele sînt dozate prin metoda biuretului ; prin diferența dintre concentrația proteinelor totale și cea a albuminelor se determină concentrația globulinelor.

Reactivi

1) Aceeași reactivi ca la dozarea proteinelor totale prin metoda biuretului.
2) Sulfit de sodiu, soluție 25% în apă distilată.
3) Eter etilic.

Tehnica de lucru. Se pregătesc și se notează eprubetele de centrifugă cu dop, pentru probe, un standard, un blanc al standardului și un blanc al reactivilor și se pipetează reactivi în eprubete conform următoarei tabele.

	Probă ser	Standard	Blanc standard	Blanc reactivi
Soluție sulfit de sodiu, cm^3	1	—	—	1
Ser, cm^3	0,1	—	—	—
Apă distilată, cm^3	—	—	—	0,1
Eter etilic, cm^3	1	—	—	1

Scanned with OKEN Scanner

Se astupă eprubetele cu dopuri din material plastic și se amestecă conținutul acestora cu multă grijă, prin înclinare. Se lasă în repaus 30 min, se centrifughează și se îndepărtează apoi stratul eteric la trompă de vid.

Pentru dozarea albuminelor se pregătește un nou set de eprubete curate și se fac următoarele pipetări conform tabelei următoare :

	Probă ser	Standard	Blanc standard	Blanc reactivi
Soluție de lucru, cm^3	2	2	2	2
Supernatant ser-soluție sulfit, cm^3	0,4	—	—	—
Supernatant apă-soluție sulfit, cm^3	—	—	—	0,4
Standard, cm^3	—	0,04	—	—
Apă distilată, cm^3	—	—	0,04	—

Se amestecă și după 30 min se citesc extincțiile la 546 nm, în cuvă de 1 cm, față de apă.

Calcul

Pentru fotometre cu filtre :

Dacă CS este concentrația standardului în g/100 cm^3 ;

$VP = 0,1$ — volumul inițial al probei care a servit la precipitarea globulinelor ;

$VF = 1,1$ — volumul final luat în lucru pentru precipitarea globulinelor ;

$VS = 0,04$ — volumul standardului necesar pentru dozarea albuminelor;

$VP_S = 0,4$ — volumul de supernatant corespunzător probei, luat în lucru pentru dozarea albuminelor,

și EP, EBR, ES, EBS au semnificațiile considerate anterior,

$$\text{g Albumine/100 cm}^3 = \frac{EP-EBR}{ES-EBS} \times CS \times \frac{VS}{VP_S} \times \frac{VF}{VP}$$

$$\text{g Albumine/100 cm}^3 \text{ ser} = \frac{EP-EBR}{ES-EBS} \times CS \times \frac{0,04}{0,4} \times \frac{1,1}{0,1}$$

$$\text{g Albumine/100 cm}^3 \text{ ser} = \frac{EP-EBR}{ES-EBS} \times CS \times 1,1$$

g Globuline/100 cm^3 = g Proteine totale/100 cm^3 — g Albumine/100 cm^3

Scanned with OKEN Scanner

Valori normale :

Albumine = 3,8—4,5 g/100 m

Globuline = 2,4—3,4 g/100 m

Raport : albumine/globuline 1,13—1,73

c. Electroforeza proteinelor serice

Electroforeza este fenomenul de migrare a particulelor încărcate electric spre polul (+) sau (—) sub influenţa unui cîmp electric constant.

Tehnica electroforetică serveşte cu rezultate optime la separarea fracţiunilor proteice de origine animală sau vegetală, pentru punerea în evidenţă a impurităţilor dintr-un preparat proteic şi pentru analiza cantitativă a unor substanţe după separare.

1) *Consideraţii teoretice asupra electroforezei proteinelor*

Separarea electroforetică a proteinelor se bazează pe încărcarea electrică în soluţii apoase a moleculelor de proteină care au proprietatea de a migra spre anod, în soluţie bazică şi spre catod, în soluţie acidă. Constituenţii elementari ai proteinelor — aminoacizii — au caracter amfoter, comportîndu-se în mediu acid ca baze şi în mediu bazic ca acizi.

Dacă se tratează soluţia apoasă a unui aminoacid (de exemplu glicocol) cu un acid (care conţine ioni de hidroniu, H_3O^+), acesta este neutralizat, conform reacţiei :

$$H_3N^+—CH_2—COO^- + H_3O^+ \rightarrow H_3N^+—CH_2—COOH + H_2O$$

În soluţie rămîne cationul aminoacidului.

Prin tratarea aminoacidului cu o bază (care conţine ioni OH^-), baza va fi, de asemenea, neutralizată :

$$H_3N^+—CH_2—COO^- + HO^- \longrightarrow H_2N—CH_2—COO^- + H_2O$$

şi în soluţie rămîne anionul aminoacidului.

Se numeşte *punct izoelectric*, pH_i, al unui aminoacid, concentraţia ionilor de hidrogen la care soluţia sa conţine anioni şi cationi ai aminoacidului în proporţie egală. În consecinţă, sarcina electrică a aminoacidului va fi nulă şi acesta nu va migra.

La o concentraţie a ionilor de hidrogen mai mare sau mai mică decît cea corespunzătoare punctului izoelectric, particulele vor fi încărcate cu sarcini electrice şi se vor deplasa spre unul din polii sursei de curent.

Viteza cu care va migra o proteină va depinde de sarcinile electrice ale macromoleculei şi de dimensiunile şi forma acesteia şi este o proprietate caracteristică a fiecărei proteine.

Din cele prezentate rezultă, că pentru efectuarea unei separări electroforetice este necesar ca proteinele să fie menţinute într-un mediu cu o concentraţie a ionilor de hidrogen constantă şi bine stabilită, ceea ce se realizează cu ajutorul „tampoanelor pentru electroforeză“ şi să li se aplice o diferenţă de potenţial electric uniformă şi constantă.

Există două sisteme mai importante în care se asigură migrarea proteinelor sub acţiunea cîmpului electric : electroforeza liberă şi electroforeza de zonă (zonală).

Scanned with OKEN Scanner

În electroforeza liberă, proteinele menținute în soluție tampon migrează în interiorul unei faze lichide. Conform metodei lui A. Tiselius, soluția proteinelor se introduce în partea inferioară a unui tub în formă de „U" și peste ea se toarnă, în ambele ramuri ale tubului, o soluție tampon, în care se cufundă electrozii. Migrarea fracțiunilor proteice se observă și se înregistrează cu ajutorul sistemelor optice.

În prezent se recurge mai rar la această metodă, deoarece este costisitoare și necesită un timp îndelungat.

În electroforeza de zonă, proteinele migrează de-a lungul unui suport solid (hîrtie de filtru, gel de amidon, geloză etc.) umectat în soluția tampon. Este o metodă mai comodă folosită în mod curent în laboratoarele de biochimie ale clinicilor medicale, în special pentru separarea proteinelor serice.

Vizualizarea fracțiunilor proteice migrate se face prin colorare admițîndu-se că absorbția colorantului și deci intensitatea petei obținute este direct proporțională cu concentrația substanței din fracțiunea respectivă.

2) *Tehnica electroforezei*

Electroforeza pe hîrtie a proteinelor serice. Metoda constă în aplicarea serului de analizat sub formă de picătură (spot) pe o hîrtie de filtru umectată cu soluție de tampon la capetele căreia se aplică o diferență de potențial. Sub acțiunea curentului electric, fracțiunile proteice migrează cu viteze diferite de-a lungul suportului și se relevează cu ajutorul coloranților. Evaluarea cantitativă a componentelor separate se face prin fotometrare directă sau prin eluare.

Există mai multe variante de efectuare a acestei tehnici în funcție de modul de așezare a hîrtiei în camera umedă. Se va descrie detaliat metoda curentă a laboratoarelor clinice.

Aparatul de electroforeză (I.T.M. București) se compune dintr-un redresor de alimentare cu curent continuu, o cameră (cuvă) umedă și patru băi pentru colorare și spălare.

Redresorul furnizează curent electric continuu reglabil la tensiunea dorită, pînă la 500 V. Pe panoul aparatului se află un instrument de măsură, care poate funcționa ca voltmetru (indicînd tensiunea la borne, exprimată în volți) și ca ampermetru (indicînd intensitatea curentului care trece prin aparat, exprimată în miliamperi).

Camera este construită din material plastic și are un capac etanș pentru evitarea evaporării. Este alcătuită din două locuri laterale prevăzute cu o punte între ele. Fiecare loc este subîmpărțit în mai multe compartimente și conține un electrod din sîrmă de platină. Camera este prevăzută cu un stativ pe care se pot fixa simultan 12 benzi de hîrtie de filtru.

Materiale și reactivi

1) Hîrtia Whatman nr. 1 este o hîrtie specială ce prezintă o absorbție minimă și egală pentru diferitele fracțiuni și o structură omogenă și grosime egală pe toată suprafața. Se taie coala în benzi de 25 cm lungime și 2 cm lățime. Se manipulează cu grijă numai de capete pentru a nu se impurifica cu urme de grăsime.

Scanned with OKEN Scanner

2) Tampon cu $pH = 8,6$; se dizolvă prin încălzire pe baie de apă 3,68 g acid dietilbarbituric şi 20,6 g dietilbarbiturat de sodiu în 800 cm^3 apă. După răcire se aduce cu apă la 1 000 cm^3. Se păstrează în răcitor.

3) Colorant. a) Colorant lent : se dizolvă 0,16 g albastru de bromfenol, 80 g sulfat de zinc şi 80 cm^3 acid acetic glacial în 1 500 cm^3 apă. Se ţine 24 ore la temperatura de 37 °C înainte de întrebuinţare. b) Colorant rapid : se dizolvă 3,0 g albastru de brom fenol în 750 cm^3 metanol. Se adaugă 750 cm^3 apă şi 80 cm^3 acid acetic glacial.

4) Băi de spălare : baia 1 şi 2 : acid acetic 2%, baia 3 : acid acetic 10% şi acetat de sodiu 2%. În fiecare baie se introduc cîte 1 600 cm^3 soluţie.

5) Eluant : hidroxid de sodiu 0,4%.

Pregătirea aparatului. Se introduc cîte 200 cm^3 tampon în fiecare loc lateral de electroforeză şi fîşiile de hîrtie de filtru îmbibate în tampon se aplică pe stativul pentru benzi. Capetele benzilor sînt introduse cel puţin 1 cm în vasele cu soluţia tampon. Se acoperă etanş cuva şi se face legătura cu redresorul de alimentare, astfel încît polul (—) să fie în partea unde se aplică serul (migrarea proteinelor se face spre anod). Se lasă să treacă curentul prin aparat 10—15 min, pentru uniformizarea îmbibării benzilor şi a cîmpului electric şi apoi se întrerupe curentul. Succesiunea operaţiilor care se efectuează în continuare este următoarea :

— aplicarea probelor de ser ;
— migrarea electroforetică a proteinelor ;
— fixarea şi colorarea benzilor ;
— spălarea şi uscarea benzilor ;
— valorificarea cantitativă.

Aplicarea probelor de ser pe benzile de hîrtie se face la catod cu o micropipetă (20—30 µl) sub forma unei picături cît mai simetrică.

Migrarea electroforetică se efectuează în tampon cu $pH = 8,6$, pe hîrtie Whatman nr. 1 şi la tensiunea 100 V ; migrarea decurge în 18—20 ore, pe o distanţă de 8—10 cm ; separarea fracţiunilor proteice este netă, permiţînd decuparea zonelor colorate de pe benzi.

Fixarea şi colorarea benzilor. După ce a avut loc migrarea, benzile de hîrtie se scot din cuva de electroforeză şi se usucă întîi la temperatura camerei o jumătate de oră şi apoi într-o etuvă reglabilă încălzită la 110—120 °C timp de 20 minute. Scopul uscării la cald este acela de a fixa proteinele. După fixare, stativul cu benzile se introduce în baia de colorant unde se menţine 20 ore. Excesul de colorant se elimină prin trecerea prin prima baie de spălare (10 min), a doua baie (10 min) şi a treia (2 min). Se usucă spoturile colorate timp de 10—20 s şi apoi se trece la evaluarea spoturilor, prin eluare sau direct.

Valorificarea cantitativă :

a) Eluarea spoturilor colorate : se pregătesc serii de cîte cinci eprubete pentru fiecare probă (bandă de electroforeză). Se iau benzile în ordinea numerotării, se decupează cu foarfeca fiecare zonă colorată şi se introduce în eprubeta corespunzătoare în ordinea migrării, în prima eprubetă, albuminele şi apoi globulinele α_1, α_2, β şi γ. Se pipetează în fiecare epru-

betă 4 cm^3 hidroxid de sodiu 0,4% şi se amestecă bine. Se lasă 20 min să se elueze colorantul. Se măsoară extincţia fiecărei fracţiuni eluate spectrofotometric la 590 nm (sau fotometric, cu filtrul S_{60}) faţă de apă, în cuvă de 1 cm. Se face suma extincţiilor celor cinci fracţiuni ale unei probe :

$$\sum E = E_A + E_{\alpha_1} + E_{\alpha_2} + E_\beta + E_\gamma$$

şi se calculează procentajul reprezentat de fiecare fracţiune, faţă de această sumă.

$$E_A \cdot 100 / \Sigma E = A\,\%$$

şi analog pentru globulinele α_1, α_2 β şi γ.

b) *Procedeul direct* constă în trecerea benzii de hîrtie colorată şi transparentizată prin faţa unei fante luminate a unui sistem care este adoptat la fotometru.

Înregistrările obţinute sînt curbe a căror suprafaţă este proporţională cu concentraţia fracţiunii respective în spotul evaluat.

Tabela 21 redă valorile normale ale electroforezei proteinelor serice pe hîrtie.

Tabela 21

Albumine	Globuline			
	α_1	α_2	β	γ
56,5%	4,7	9,6	14,1	15,0

Electroforeza proteinelor serice prezintă o importanţă diagnostică deosebită pentru medicină, aspectul curbei electroforetice modificîndu-se considerabil în principalele leziuni ale ficatului (ciroze, hepatice cronice) sau în alte afecţiuni (ascită, nefrite, tuberculoză pulmonară, mielom).

d. Lipoproteine

Separarea fracţiunilor lipoproteice se realizează analog separării proteinelor.

Deoarece lipidele se găsesc în serul sanguin în proporţie mai mică decît proteinele, cantitatea de ser aplicată pe benzi va fi de cca 10 ori mai mare.

Colorantul cel mai utilizat drept revelator este negrul de Sudan B. Valorificarea cantitativă se face prin eluarea benzilor cu un amestec de alcool etilic+acid acetic 20% (v/v) şi citirea fotocolorimetrică. Dintre cele 4—6 fracţiuni lipoproteice care se vizualizează, prezintă interes un spot care are vîrful situat între albumine şi α-globuline şi un al doilea cu vîrful situat între β şi γ-globuline care corespunde lipoproteinelor cu o viteză de migrare redusă.

Scanned with OKEN Scanner

e. Glicoproteine

Separarea electroforetică a fracțiunilor glicoproteice se realizează asemănător separării proteinelor. După ce a avut loc migrarea, grupările hidroxil ale glicoproteinelor se oxidează la grupe carbonil (aldehidice) cu acid periodic și spoturile separate pe electroforegramă se colorează intens cu reactiv Schiff. Evaluarea cantitativă se face prin eluare cu hidroxid de sodiu 1 n și fotocolorimetrare.

Electroforeza în gel a proteinelor serice. Fracțiunile proteice se pot separa cu o eficiență ridicată prin migrarea printr-un gel de amidon sau poliacrilamidă. Gelul se aplică la cald pe lame de sticlă, filme radiologice sau hîrtie care pot fi tăiate și eluate după fixare asemănător hîrtiilor de filtru Whatman.

3. DETERMINAREA UREEI ÎN SÎNGE

Principiul metodei : Ureea se transformă cu ajutorul ureazei în amoniac și bioxid de carbon :

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C=O + H_2O \xrightarrow{\text{urează}} 2\,NH_3 + CO_2$$

Amoniacul pus în libertate, formează un complex de culoare albastră, în prezența fenolatului de sodiu, a hipocloritului de sodiu și nitroprusiatului de sodiu (catalizator), în mediu alcalin. Se determină fotometric concentrația complexului format care este proporțională cu concentrația amoniacului, respectiv a ureei.

Reactivi :

1) Fenolat de sodiu : 5 g fenol distilat proaspăt și 2,5 g hidroxid de sodiu p.a., se dizolvă în 200 cm^3 apă distilată, care nu conține amoniac. Soluția trebuie să fie preparată cu 48 de ore înainte de utilizare și se păstrează în sticle brune.

2) Hipocloritul de sodiu 0,05 N—0,07 N (aproximativ 0,06 N). Inițial se prepară o soluție stoc de hipoclorit, astfel : se dizolvă 100 g hidroxid de sodiu p.a., în 1 000 cm^3 apă distilată și în soluția răcită la 0 °C se barbotează lent clor gazos pînă ce soluția de hidroxid își mărește masa cu 88,8 g și devine slab acidă față de hîrtia indicator de *p*H. În ziua în care se face determinarea, din soluția stoc se prepară, prin diluție, o soluție cu concentrația aproximativă 0,06 N. Hipocloritul de sodiu se titrează cu tiosulfat de sodiu.

3) Carbonat de sodiu 0,05 N : se prepară prin dizolvarea a 0,53 g carbonat de sodiu anhidru în 100 cm^3 apă distilată.

4) Nitroprusiat de sodiu 0,5% (soluția inițială) care se diluează 1 : 100 cu apă bidistilată în ziua în care se folosește.

Scanned with OKEN Scanner

5) *Apă bidistilată.* Apa distilată este redistilată pe permanganat de potasiu și se va feri de contactul cu amoniacul din atmosferă.

6) Soluția tampon EDTA 27 mM, *p*H 6,5 : se prepară prin dizolvarea unui gram de sare disodică a acidului etilen diamin tetraacetic în 90 cm^3 apă bidistilată ; se ajustează *p*H-ul cu hidroxid de sodiu 1 N și se adaugă apă bidistilată pînă la 100 cm^3.

7) Soluția de uree : 0,5 mg uree/cm^3. Se dizolvă 25 mg uree în 50 cm^3 soluție tampon EDTA și se obține o soluție stabilă 2 săptămîni la +4 °C.

8) Soluție standard de uree : 40 mg uree/100 cm^3. Se dizolvă 40 mg uree în 100 cm^3 soluție saturată de acid benzoic, la rece.

Aparatură. Fotometru cu filtre sau spectrofotometru și baie de apă.

Tehnica de lucru

Se folosesc eprubete cu dop șlefuit pentru probe, blancuri ale probelor, un standard și blancul standardului și se fac pipetări conform tabelei :

	Probă ser	Blanc probă	Standard	Blanc standard
Soluție uree, cm^3	0,5	—	0,5	—
Ser, cm^3	0,02	0,02	—	—
Standard uree, cm^3	—	—	0,02	0,02

Se amestecă conținutul eprubetelor, se lasă 30 min la temperatura camerei și apoi se adaugă reactivii.

	Probă ser	Blanc probă	Standard	Blanc standard
Fenolat de sodiu, cm^3	1	1	1	1
Nitroprusiat de sodiu, cm^3	1	1	1	1
Carbonat de sodiu 0,05 M, cm^3	1	1	1	1
Soluție uree, cm^3	—	0,5	—	0,5
Hipoclorit de sodiu, cm^3	1	1	1	1
Apă bidistilată, cm^3	1	1	1	1

Se astupă eprubetele, se amestecă și după 30 min se citesc extincțiile la 625 nm față de apă bidistilată.

Scanned with OKEN Scanner

Calcul

Deoarece standardul conţine 40 mg uree/100 cm³ notîndu-se extincţiile probei, blancului probei, standardului şi blancului standardului cu *EP*, *EPB*, *ES* şi *ESB* respectiv, formulele de calcul vor fi :

$$\frac{EP-EPB}{ES-ESB} \times 40 = \text{mg uree/100 cm}^3 \text{ ser}$$

sau

$$\frac{EP-EPB}{ES-ESB} \times 18{,}7 = \text{mg azot ureic/100 cm}^3 \text{ ser}$$

Valori normale :

20—40 mg uree/100 cm³ ser

10—20 mg azot ureic/100 cm³ ser

4. DETERMINAREA GLUCOZEI IN SINGE

Principiul metodei. Glucoza formează la cald în mediu de acid acetic şi în prezenţa *o*-toluidinei un compus de culoare verde a cărui concentraţie se determină fotometric.

Reactivi :

1) Acid triclor acetic, soluţie 20% şi 5%.

2) σ-Toluidină : se amestecă 80 cm³ σ-toluidină cu 920 cm³ acid acetic glacial şi se adaugă 2,5 g tiouree. Reactivul se conservă în sticlă brună şi poate fi folosit în decursul a 30 de zile.

3) Standard : 100 mg glucoză se dizolvă în 100 cm³ soluţie saturată de acid benzoic.

Aparatură. Fotometre cu filtre sau spectrofotometru şi baie de apă.

Tehnica de lucru

Se pipetează în eprubete de centrifugă probele, blancul şi standardul conform tabelei următoare :

	Probă ser sau plasmă	Blanc	Standard
Apă, cm³	1,5	—	1,5
Ser sau plasmă, cm³	0,2	—	—
Standard, cm³	—	—	0,2
Acid triclor acetic 20%, cm³	0,5	—	0,5

Se amestecă conţinutul eprubetelor, se lasă să stea 5 min şi apoi se centrifughează. Acidul triclor-acetic serveşte pentru deproteinizarea pro-

Scanned with OKEN Scanner

belor, după care se face dozarea propriu-zisă. În acest scop se pregătesc alte eprubete în care se pipetează următorii reactivi :

	Probă ser sau plasmă	Blanc	Standard
Supernatant ser sau plasmă, cm^3	0,5	—	—
Supernatant standard, cm^3	—	—	0,5
Acid triclor acetic 5%, cm^3	—	0,5	—
o-Toluidină, cm^3	2,5	2,5	2,5

Se amestecă, se încălzeşte la fierbere în baie de apă timp de 8 minute şi apoi se răceşte în jet de apă. După efectuarea răcirii se măsoară extincţia probelor şi a standardului faţă de blanc la 630 nm (filtru S_{61}), în cuvă de 1 cm.

Calcul

Notînd cu :

EP — extincţia probei ;
ES — extincţia standardului ;

$\frac{EP}{ES} \times 100 =$ mg glucoză/100 ml sînge (ser sau plasmă).

Valori normale

50—100 mg glucoză/100 cm^3.

5. DETERMINAREA LIPIDELOR TOTALE : metoda colorimetrică

Principiul metodei. Dozarea lipidelor serice totale se bazează pe proprietatea acestora de a forma la cald sub acţiunea acidului sulfuric concentrat, vanilinei şi acidului fosforic un complex de culoare roz.

Reactivi :

1) Acid sulfuric concentrat (d = 1,84).
2) Reactiv de complexare : se dizolvă 0,495 g vanilină în 50 cm^3 apă, se adaugă 170 cm^3 acid fosforic ($d = 1,70$) sau 165 cm^3 acid fosforic ($d = 1,75$) şi se aduce la 250 cm^3 cu apă distilată.
3) Standard : se introduc 0,15 cm^3 trioleină într-un balon cotat de 25 ml cîntărit în prealabil. Se recîntăreşte balonul şi se aduce la semn cu cloroform. Concentraţia soluţiei în trioleină va fi : mg trioleină cîntărită × 4 = a mg trioleină/100 cm^3.

Scanned with OKEN Scanner

Se pregătesc și se notează eprubetele pentru probe, un standard și un blanc și se pipetează reactivii conform tabelelor următoare :

	Probă ser	Blanc	Standard
Ser, cm³	0,1	—	—
Standard, cm³	—	—	0,1
Acid sulfuric, cm³	2	—	2

Se amestecă și se mențin în baie de apă la fierbere timp de 10 min. Se răcesc în curent de apă 5 min și din amestec se pipetează în alte eprubete :

	Probă ser	Blanc	Standard
Amestec ser acid sulfuric, cm³	0,1	—	—
Amestec standard acid sulfuric, cm³	—	—	0,1
Acid sulfuric, cm³	—	0,1	—
Reactiv de complexare fosfo-vanilinic, cm³	2,5	2,5	2,5

Se amestecă și se țin 15 min la 37 °C. Se răcesc în curent de apă și după 10 min se măsoară extincția probelor și a standardului față de blanc, la 530 nm, în cuvă de 1 cm.

Calcul

Dacă standardul conține *a* mg trioleină/100 ml și se notează cu *EP* și *ES* extincțiile probelor și respectiv a standardului,

$$\frac{EP}{ES} \times a = \text{mg lipide/100 cm}^3 \text{ ser.}$$

6. DETERMINAREA COLESTEROLULUI PRIN METODA LIEBERMANN-BURCHARD

Principiul metodei. Colesterolul formează cu anhidrida acetică și acidul sulfuric, la temperatura camerei, compuși de culoare albastră care au proprietatea de a vira la verde.

În mediul de reacție se adaugă acid sulfosalicilic pentru a nu se mai face deproteinizarea.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi :

1) Reactivul colesterolului :

— acid acetic 7 M, anhidridă acetică 6,5 M, acid sulfosalicilic 50 M. 305 cm^3 anhidridă acetică se amestecă cu 195 cm^3 acid acetic glacial într-un balon menţinut în apă cu gheaţă. Se dizolvă în acest amestec 5,5 g acid sulfosalicilic. Reactivul se poate conserva 30 de zile la temperatura camerei, în sticlă brună.

2) Acid sulfuric ($d=1,84$).

3) Standard : se dizolvă 250 mg colesterol în 100 cm^3 acid acetic glacial.

Se conservă la temperatura camerei, în absenţa luminii.

Aparatură. Fotometru cu filtre sau spectrofotometru, baie de apă.

Tehnica de lucru

Se pipetează în eprubete probele, un standard şi un blanc, conform tabelei.

	Probă ser	Standard	Blanc
Ser, cm^3	0,1	—	—
Standard, cm^3	—	0,1	—
Apă distilată, cm^3	—	—	0,1
Reactivul colesterolului, cm^3	2,5	2,5	2,5

Se amestecă energic şi se lasă 10 min la temperatura ambiantă în baie de apă şi apoi se adaugă :

Acid sulfuric d. 1,84 cm^3	0,5	0,5	0,5

Se agită bine fiecare eprubetă pînă ce se dizolvă precipitatul format. Se lasă timp de 10 minute în baie de apă la temperatura camerei. Se măsoară extincţia probelor *(EP)* şi a standardului *(ES)* faţă de blancul *B* la 625 nm (filtru $S\cdot_{61}$) în cuvă de 1 cm.

Calcul

Deoarece standardul are concentraţia 250 mg/100 cm^3,

$$\frac{EP}{ES}\cdot 250 = \text{mg colesterol/100 } cm^3 \text{ ser}$$

Observaţii.

Reacţia fiind influenţată de urmele de apă, sticlăria utilizată trebuie să fie perfect curată şi uscată.

— Serurile hemolizate nu pot fi utilizate.

Scanned with OKEN Scanner

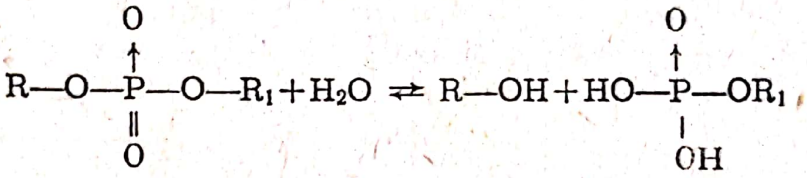
Valori normale :

— pînă la vîrsta de 40 de ani : 120—220 mg/100 cm^3 ser ;

— peste 40 de ani : 150—260 mg/100 cm^3 ser.

7. DETERMINAREA ACTIVITĂȚII FOSFATAZEI ACIDE ȘI ALCALINE

Fosfatazele sînt enzime din grupa hidrolazelor care au rolul de a cataliza scindarea reversibilă a esterilor acidului fosforic după ecuația :



În funcție de *p*H-ul optim la care-și îndeplinesc rolul catalitic, fosfatazele se clasifică în fosfataze acide și fosfataze alcaline. Determinarea activității fosfatazelor nu constituie un criteriu cert de explorare funcțională hepatică, dar poate folosi alături de alte teste (bilirubina) la stabilirea diagnosticului diferențial al unui icter.

a. Fosfataze acide

În ser (plasmă) există unele fosfataze cu activitate optimă în mediu acid, la *p*H = 4,9 care provin din eritrocite, trombocite, sistem osos și prostată.

Din punct de vedere clinic prezintă interes *fosfataza prostatică* și *fosfataza acidă totală* care indică nivelul global al activității fosfatazice acide.

Fosfataza prostatică are o proprietate specifică care o diferențiază de fosfatazele neprostatice : este inhibată selectiv de L-tartrat.

Practic, se determină în paralel activitatea fosfatazică totală (în absența tartratului) și activitatea fosfatazică neprostatică, în prezența tartratului. Activitatea fosfatazei prostatice este dată de diferența fosfatază totală-fosfatază neprostatică.

Reactivi :

1) Tampon citrat 90 nM cu *p*H = 4,9 : se dizolvă 1,9 g acid citric în 70 cm^3 apă distilată. Se adaugă 15 cm^3 hidroxid de sodiu 1 N, se verifică *p*H-ul și se ajustează la *p*H = 4,9 cu hidroxid de sodiu 1 N. Se aduce la 100 cm^3 cu apă distilată. Se păstrează la rece.

2) Soluție tartrat 60 mM : se dizolvă 1,15 g α-tartrat monosodic în 100 cm^3 apă distilată. Se conservă la rece.

3) Soluție *p*-nitrofenil fosfat 15,2 mM : se dizolvă 40 mg *p*-nitrofenil fosfat în 10 cm^3 apă distilată.

4) Soluție substrat 7,6 mM cu *p*H = 4,9 : se amestecă un volum *p*-nitrofenil fosfat 15,2 mM cu un volum soluție tampon cu *p*H = 4,9.

Scanned with OKEN Scanner

5) Hidroxid de sodiu 0,1 N.

6) Standard stoc, 20 mM : se dizolvă 278,2 mg *p*-nitrofenol în 100 cm^3 apă distilată. Se păstrează la rece.

7) Standard de lucru, 0,2 mM : se diluează standardul stoc 1/100.

Tehnica de lucru

Pentru analiza spectrofotometrică a fiecărui ser se lucrează două probe : *PT* (fosfataza totală) şi *PNP* (fosfataza neprostatică) şi un blanc *(B)*. Cînd se efectuează măsurătoarea cu fotometrul cu filtre, se adaugă şi un standard *(S)* pentru fiecare serie.

Determinările se fac conform tabelei următoare :

	PT	PNP	B	S
Soluţie substrat, cm^3	0,5	0,5	0,5	0,5
Soluţie tartrat, cm^3	—	0,1	—	—
Apă distilată, cm^3	0,1	—	0,1	0,1

Se incubează 5 min la 37 °C.

Ser, cm^3	0,1	0,1	—	—
Standard de lucru, cm^3	—	—	—	0,1

Se incubează 30 min la 37 °C.

Hidroxid de sodiu, cm^3	2,5	2,5	2,5	2,5
Ser, cm^3	—	—	0,1	—

Se măsoară extincţiile fiecărei probe *(ET* şi *ENP)*, ale blancurilor *(EB)* şi (dacă este cazul) a standardului *(ES)* faţă de apă la 405 nm, în cuve de 1 cm.

Calcul

a) În cazul determinării spectrofotometrice (fără standard) :

— ε^{405} (coeficientul de absorbţie molar al *p*-nitrofenolului alcalin la 405 nm) = $18{,}53 \cdot 10^3$;

— volumul probei analizate = 0,1 cm^3 ;

— volumul final al probei de analizat = 3,2 cm^3 ;

— timpul de incubare = 30 min.

Scanned with OKEN Scanner

Activitatea fosfotazică acidă totală se exprimă în μ moli *p*-nitrofenol/min/l sau în UI, conform formulei :

$$\frac{ET-EB}{18\,350} \cdot \frac{3,2}{0,1} \cdot \frac{1}{30} \cdot 10^6 = \mu \text{ moli } p\text{-nitrofenol/min/l}$$

Deci,

$(ET—EB) \cdot 57,5 = UI$ activitate fosfatazică acidă totală și

$(ENP—EB) \cdot 57,5 = UI$ activitate fosfatazică neprostatică.

Prin diferență

$U \cdot I$ fosfatază totală — $U \cdot I$ fosfatază neprostatică = $U \cdot I$ fosfatază prostatică.

b) În cazul determinării cu fotometru cu filtru, soluția de standard de lucru avînd concentrația de 0,2 mM, formula de calcul va fi :

$$\frac{ET-EB}{ES} \cdot 0,0002 \cdot \frac{1}{30} \cdot 10^6 = \mu \text{ moli } p\text{-nitrofenol/min/l}$$

Deci :

$$\frac{ET-EB}{ES} \cdot 6,67 = UI \text{ activitate fosfatazică acidă totală și}$$

$$\frac{ENP-EB}{ES} \cdot 6,67 = UI \text{ activitate fosfatazică acidă neprostatică.}$$

Valoarea fosfatazei prostatice rezultă prin diferență.

Valori normale

Fosfataza acidă totală : 4,5—13,5 *UI*

Fosfataza acidă prostatică : 0,04—3,6 *UI*

b. **Fosfataza alcalină** (orto fosforic, monoester fosfohidrolaza).

Principiul metodei. *p*-Nitrofenil fosfatul (C_6H_4—NO_2, OPO_3H_2) — sare disodică este hidrolizat prin activitatea enzimatică a fosfatazei alcaline serice în *p*-nitro fenol și acid fosforic. *p*-Nitrofenolul în soluție alcalină este colorat intens în galben. Intensitatea culorii produse este proporțională cu intensitatea activității enzimatice și se determină spectrofotometric.

Reacția de hidroliză este stopată prin adăugarea unei baze.

Reactivi :

1) Soluție tampon alcalină

Glicocol	0,75 g
Soluție apoasă $MgCl_2$ 1%	1 cm^3
Apă distilată	75 cm^3
Soluția NaOH 1 N	8,5 cm^3
Apă distilată	100 cm^3

Se păstrează cîteva luni, la temperatura +4 °C.

2) Soluție stoc de substrat.

p-Nitrofenil-fosfat disodic	0,1 g
Apă distilată	25 cm^3

Se conservă circa 15 zile la +4 °C.

3) Soluție NaOH 0,02 N. Se prepară în momentul lucrului, din soluție NaOH 0,1 N prin diluție 1 : 5.

4) Soluție stoc de *p*-nitrofenol

p-Nitrofenol	139,1 mg
Apă distilată	100 cm^3

5) Soluție standard preparată din soluție stoc (4) pentru etalonare în *U.P.N.P.* (*p*-nitrofenol).

Soluție stoc *p*-nitrofenol	2,5 cm^3
Apă distilată	500 cm^3

6) Soluție NaOH 0,2 n

Schema de etalonare

Soluție standard cm^3	Apă distilată cm^3	Soluție NaOH 0,2 N ; cm^3	Unități PNP (p-nitrofenol)
1	9	1,1	1 (0,05 µM PNP)
2	8	1,1	2 (0,10 µM PNP)
4	6	1,1	4 (0,20 µM PNP)
6	4	1,1	6 (0,30 µM PNP)
8	2	1,1	8 (0,40 µM PNP)
10	0	1,1	10 (0,50 µM PNP)

Se citesc extincțiile la 420 nm filtru S.42, la fotometrul Pulfrich, SPEKOL, sau IOR) — grosime de strat : 1 cm.

Se construiește curba unităților de activitate PNP.

Modul de lucru

Se pregătesc eprubete pentru probe și martor și se procedează conform următoarei tabele :

	Proba	Martor
Soluție tampon alcalin, cm^3	0,5	0,5
Soluție substrat, cm^3	0,5	0,5

Se incubează 5 min la 37 °C în baie de apă.

Ser, cm^3	0,1	—

Se incubează 5 min la 37 °C în baie de apă.

Soluție NaOH 0,02 N, cm^3	10	10
Ser, cm^3	—	0,1

Scanned with OKEN Scanner

Se măsoară extincţiile la 420 nm (cuva de 1 cm) ; se citeşte pe curba de etalonare numărul de unităţi *PNP* corespunzător extincţiei respective.
Valori normale 1—3 unităţi/PNP.

Observaţii :

1. Se recoltează 1—2 cm^3 sînge venos, evitîndu-se hemoliza (fosfataza alcalină eliberată din eritrocite influenţează rezultatele).
2. Dacă extincţia martorului este mai mare de 0,100, este necesar să se prepare o soluţie proaspătă de *p*-nitrofenil fosfat.

8. DETERMINAREA ACTIVITĂŢII PROTEOLITICE A TRIPSINEI PANCREATICE.

Principiul metodei. Tripsina pancreatică are proprietatea de a acţiona specific asupra legăturilor peptidice la care participă un diaminoacid şi hidrolizează gelatina cu formare de peptide şi aminoacizi liberi. Se efectuează blocarea grupărilor amino libere din peptide şi aminoacizi cu aldehidă formică şi grupele carboxil libere care conferă soluţiei caracter acid se titrează cu NaOH 0,1 N în prezenţa fenolftaleinei ca indicator (metoda Sörensen).

Reactivi :

1) Suc duodenal.
2) Soluţie hidroxid de sodiu 0,1 N.
3) Soluţie fenolftaleină 1%.
4) Soluţie aldehidică formică 20% neutralizată.
5) Soluţie de gelatină : se amestecă 5 g gelatină cu 100 cm^3 apă distilată, se fierbe pînă la dizolvarea completă şi după răcire se neutralizează soluţia cu NaOH 0,1 N, în prezenţa fenolftaleinei.

Modul de lucru : într-un balon Erlenmeyer se introduc 50 cm^3 soluţie de gelatină 5% şi se incubează pe baie de apă la 37 °C, cîteva minute.
Se adaugă 1 cm^3 suc duodenal şi se incubează din nou la 37 °C timp de 60′.

Se măsoară într-un alt balon Erlenmeyer 20 ml din amestecul de mai sus şi se adaugă 2—3 picături de fenolftaleină. Se titrează cu NaOH 0,1 N pînă la apariţia coloraţiei roz şi se notează numărul de ml de NaOH cu care s-a efectuat titrarea. Se introduc apoi în soluţie 10 ml soluţie de aldehidă formică 20% neutră. Se constată dispariţia coloraţiei roz deoarece grupările aminice din moleculele aminoacizilor şi peptidelor vor fi blocate, rămînînd libere numai grupele carboxil. Se titrează din nou soluţia de NaOH 0,1 N pînă la apariţia culorii roz specifică fenolftaleinei în mediu alcalin şi se notează numărul de ml folosiţi.

Exprimarea rezultatului.

Activitatea proteolitică a tripsinei din sucul duodenal este exprimată prin numărul total de ml de NaOH 0,1 N folosiţi la cele două titrări.

Valori normale :

Activitate proteolitică : 100—120 cm^3 NaOH 0,1 N.

Scanned with OKEN Scanner

Principiul metodei. Ionul fosfat formează în prezența acidului molibdenic un complex fosfomolibdenic care se reduce cu un agent reducător convenabil la albastru de molibden. În scopul inhibării formării de complexe nespecifice (cu arsen, siliciu) și păstrării stabilității culorii se adaugă metabisulfit de sodiu și respectiv tetraborat de sodiu. Metoda se efectuează fără deproteinizare, deoarece un tampon carbonat-sulfit asigură menținerea proteinelor în soluție la $pH = 8,7$.

Aparatură. Spectrofotometru sau fotometru cu filtre.

Reactivi :

1) Borat — metabisulfit (tetraborat de sodiu 52 mM, metabisulfit de sodiu 95 mM) : se dizolvă 5 g tetraborat de sodiu și 4,5 g metabisulfit de sodiu în 250 cm^3 apă. Se conservă trei luni la 4 °C.

2) Acid molibdenic : se dizolvă 5 g molibdat de amoniu (sau de sodiu) în 100 cm^3 acid sulfuric 1 N. Se conservă trei luni la 4 °C.

3) Reducător : (hidrochinonă 90 mM, acid ascorbic 5 mM), se dizolvă 100 mg hidrochinonă în 5 cm^3 apă, se adaugă 10 mg acid ascorbic (0,1 cm^3 dintr-o fiolă de vitamina C 10%) și se aduce la un volum de 10 cm^3 cu apă. Se prepară înainte de întrebuințare.

4) Tampon carbonat-sulfit (carbonat de sodiu 396 mM, sulfit de sodiu 56 mM) : se dizolvă 1,75 g sulfit de sodiu anhidru în 250 cm^3 apă, se adaugă 10,5 g carbonat de sodiu anhidru și după dizolvarea completă se filtrează. Se conservă trei luni la 4 °C.

5) Standard : se dizolvă 22 mg fosfat monopotasic în 70 cm^3 apă, se adaugă 5 cm^3 acid sulfuric 1 N și se aduce la 100 cm^3 cu apă distilată. Standardul astfel preparat va conține 5 mg P/100 cm^3. Se conservă trei luni la 4 °C.

Tehnica de lucru

Se pregătesc eprubete pentru probe (P), un standard și un blanc al reactivilor și se fac pipetările indicate de tabelă.

Se amestecă și după 5 min se măsoară extincția probelor *(EP)*, și a standardului *(ES)* față de blancul *(B)*, la 660 nm (filtru S_{66}) în cuvă de 1 cm.

	Probă ser	Standard	Blanc
Borat-metabisulfit, cm^3	1,0	1,0	1,0
Ser, cm^3	0,1	—	—
Standard, cm^3	—	0,1	—
Apă distilată, cm^3	—	—	0,1
Molibdat, cm^3	0,25	0,25	0,25
Reducător, cm^3	0,25	0,25	0,25

Se amestecă și se lasă 15 min la temperatura camerei.

Carbonat-sulfit, cm^3	2,5	2,5	2,5

Scanned with OKEN Scanner

Calcul

Deoarece standardul conţine 5 mg P/100 cm^3

$$\frac{EP}{ES} \cdot 5 = \text{mg P/100 } cm^3 \text{ ser.}$$

Observaţii.

1) Serul trebuie separat în maximum 2 ore de eritrocite pentru a se evita punerea în libertate a fosfatului anorganic prin hidroliza esterilor.

Valori normale : 3,0—4,5 mg P anorganic/100 cm^3 ser.

B. APLICAŢII ÎN TEHNICĂ

1. ANALIZA APEI POTABILE ŞI INDUSTRIALE

Apa constituie o materie primă sau auxiliară indispensabilă tuturor sectoarelor de activitate. Ea se foloseşte ca reactiv chimic, dizolvant, agent de răcire sau încălzire, în alimentaţie etc. Indiferent de sursa din care provine, apa conţine impurităţi care trebuie îndepărtate parţial sau total în funcţie de scopul în care va fi utilizată. În general apa conţine unele substanţe străine dizolvate, în stare coloidală sau în suspensie :

— gaze (oxigen, bioxid de carbon, azot) ;

— săruri minerale (cloruri, sulfaţi, bicarbonaţi şi alte săruri de sodiu, calciu, magneziu) ;

— compuşi organici.

Apa potabilă este supusă unui control riguros al purităţii ; ea trebuie să fie limpede, curată, incoloră, inodoră, să aibă un gust plăcut, să nu conţină agenţi patogeni şi cantităţile maxime de substanţe dizolvate coloidale sau în suspensie să nu depăşească pe cele prevăzute de STAS.

Apele industriale trebuie să aibă caracteristici diferite în funcţie de domeniul căruia îi sînt destinate. Astfel, procentul de impurităţi acceptat în apa necesară generatoarelor de aburi este mai ridicat decît cel corespunzător apei utilizate în industria alimentară şi a medicamentelor. O atenţie deosebită se acordă la noi în ţară *apelor reziduale* provenite din procesele de fabricaţie sau din uzul casnic. Ele sînt deversate în rîuri, sau în mare, numai după ce au fost purificate corespunzător, încît să nu constituie o sursă de poluare pentru populaţia din împrejurimi sau pentru organismele vii care trăiesc în apele curgătoare.

a. Luarea probelor de apă

O primă etapă a controlului calităţii apei este luarea probelor pentru analiza bacteriologică, biologică şi fizico-chimică. Probele se recoltează în butelii sau borcane de sticlă incolore, cu dop rodat, curăţite în prealabil cu amestec oxidant şi apoi cu apă şi apă distilată. Pentru analiza bacterio-

Scanned with OKEN Scanner

logică este necesar ca vasele să fie sterilizate timp de o oră la 160—180 °C. Analiza completă a apei potabile, industriale sau reziduale necesită circa 5 litri apă.

b. Analize fizice și organoleptice

Analizele fizice și organoleptice constă în determinarea cantitativă sau calitativă a unor caracteristici fizice, cum sînt :

— temperatura, densitatea, conductibilitatea electrică, turbiditatea, culoarea, gustul, mirosul, conținutul în suspensii.

Temperatura se determină direct la sursa de apă, dacă permit condițiile terenului. În caz contrar, se recoltează o probă de 1—1,5 l apă și se măsoară temperatura imediat după recoltare.

Turbiditatea apei se datorește prezenței substanțelor în suspensie fin divizate (argile, microorganisme) ; se exprimă în grade. Gradul de turbiditate reprezintă tulbureala produsă de 1 mg caolin în suspensie, într-un litru de apă distilată. Determinarea cantitativă a turbidității se bazează pe efectul Tyndall, prin care efectul luminos al unui fascicul de lumină este funcție de conținutul de particule în suspensie dintr-un lichid. Practic se compară opalescența probei de analizat cu cea a unui lichid cu turbiditate cunoscută.

Culoarea se determină printr-o metodă colorimetrică prin observarea comparativă pe un geam opac a apei de analizat și a unei soluții etalon cu aceeași grosime, introduse în eprubete colorimetrice. Exprimarea intensității culorii se face prin concentrația soluției etalon colorate care absoarbe aceeași cantitate de lumină cu apa de analizat. Se pot întrebuința următoarele etaloane de culoare :

— Cloroplatinat de cobalt. Se prepară din 1,245 g cloroplatinat de potasiu ($K_2[PtCl_6]$) și 1,01 g clorură de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) care se dizolvă în puțină apă distilată și se trec într-un balon cotat de un litru. Se adaugă 100 cm^3 acid clorhidric și se aduce la semn cu apă distilată. Se consideră că această soluție are culoarea egală cu 500 unități.

— Bicromat-cobalt. Se prepară din 0,0875 g bicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$), 2 g sulfat de cobalt ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) și 1 cm^3 acid sulfuric concentrat, care se introduc într-un balon cotat de 1 litru. Se aduce la semn cu apă distilată.

— acid sulfuric 1 cm^3/1 litru apă distilată.

Mirosul apei se datorește substanțelor volatile provenite din poluare, substanțelor organice aflate în descompunere sau reziduurilor industriale și se determină organoleptic. Determinarea se efectuează la temperatura de 15 °C, 20 °C și 60 °C.

Tehnica de lucru. Proba de analizat se introduce într-un balon de 200 cm^3 cu gîtul larg, spălat cu amestec oxidant și apoi cu apă distilată. Se acoperă cu o sticlă de ceas și se aduce la temperatura prescrisă pentru determinare. Balonul acoperit se agită prin cîteva mișcări de rotație, se ridică sticla de ceas și se aspiră aerul din balon. Se notează felul mirosului (aromatic, de pămînt, de pește, de hidrogen sulfurat etc.) și gradul de intensitate, notat prin cifre : 0—inodor, 1—foarte slab, 2—slab, 3—perceptibil, 4—pronunțat, 5—foarte puternic.

Gustul se apreciază din proba de apă imediat după determinarea mirosului, numai cînd nu există pericolul unei intoxicări chimice sau contaminări bacteriologice. Ca rezultat se exprimă felul gustului : acidulat, să-

Scanned with OKEN Scanner

rat, amar, sărat-amărui, dulce, acru, special. Intensitatea gustului se exprimă în grade analog mirosului.

Conținutul în suspensii se determină gravimetric. 1 litru de apă se filtrează printr-un creuzet filtrat, reziduul se spală cu apă distilată pentru îndepărtarea completă a sărurilor solubile și se usucă în etuvă la 105—110 °C timp de 2 ore.

Rezultatele se exprimă în mg/1 sau g/l.

c. Analize chimice

1) Determinarea alcalinității apei

Principiul metodei constă în dozarea alcalinității datorită prezenței în apă a carbonaților, bicarbonaților, hidroxizilor alcalini și alcalino-pământoși, fosfaților, silicaților, etc., prin titrare cu un acid tare (HCl 0,1 N) în prezența fenolftaleinei sau metilorangelui drept indicatori. Se consideră că apa prezintă o *alcalinitate permanentă* (P) și o *alcalinitate totală* (T).

Alcalinitatea permanentă (P) se determină prin titrarea a 100 ml apă de analizat cu HCl 0,1 N în prezență de fenolftaleină pînă la dispariția culorii roz.

Alcalinitatea totală (T) se determină prin titrarea a 100 cm^3 apă de analizat cu HCl 0,1 n în prezența metilorangelui pînă la culoarea galben-portocalie. Dacă este prezent clor liber, se neutralizează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N pentru a nu fi influențat virajul indicatorului.

Calculul rezultatului :

Alcalinitatea în ml HCl $= V \cdot F$

în care :

V este cantitatea de HCl 0,1 n cu care s-a făcut titrarea, în cm^3 ;

F — factorul soluției de HCl 0,1 n.

Rezultatele se interpretează în modul următor :

dacă :

$T > P > 0$, alcalinitatea se datorește prezenței carbonaților.

$P > T/2$, alcalinitatea se datorește prezenței hidroxizilor.

$P < T/2$, alcalinitatea se datorește prezenței bicarbonaților.

În cazul apelor colorate sau care conțin fier sau aluminiu, titrarea se efectuează în prezența a 5 ml cloroform și 2,5 cm^3 eritrozină.

2) Determinarea acidității apei

Principiul metodei constă în dozarea acidității datorită prezenței în apă a bioxidului de carbon liber, a acizilor minerali sau a sărurilor acizilor tari cu baze slabe, prin titrarea cu hidroxid de sodiu 0,1 N în prezența fenolftaleinei sau metilorangelui.

Aciditatea determinată prin titrare în prezența fenolftaleinei reprezintă aciditatea totală datorită bioxidului de carbon liber.

Aciditatea determinată prin titrarea metilorangelui reprezintă aciditatea datorită acizilor minerali.

Tehnica de lucru este analoagă celei de determinare a alcalinității. Aciditatea în cm^3 hidroxid de sodiu $= V \cdot F$,

în care :

V este cantitatea de NaOH 0,1 n folosită la titrare, în cm^3 ;

F — factorul soluției de NaOH 0,1 n.

Scanned with OKEN Scanner

3) Determinarea concentrației ionilor de hidrogen (pH-ul)

Se efectuează cu ajutorul hîrtiei indicator de *p*H sau prin folosirea unei scări etalon de comparare care constă din soluții ale unor diferiți indicatori.

4) Determinarea bioxidului de carbon liber

Bioxidul de carbon liber (bioxidul de carbon dizolvat în apă) se dozează prin titrarea cu NaOH conform reacției :

$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3$$

Determinarea se efectuează în momentul luării probelor.

Tehnica de lucru : Se face inițial o analiză preliminară : 200 cm^3 apă de analizat se introduc într-un vas Erlenmeyer de 500 cm^3, cu dop rodat. Se adaugă cîteva picături de soluție tartrat de sodiu și potasiu 50% 1 cm^3 soluție alcoolică fenolftaleină 1% și se titrează cu NaOH 0,05 N pînă la apariția coloratiei slab-roz. În scopul determinării bioxidului de carbon liber se introduc într-un vas Erlenmeyer cu dop rodat de 500 cm^3 un volum de NaOH 0,05 N în exces cu 1,2 cm^3 față de cel folosit la titrarea probei preliminare, cîteva picături soluție tartrat de sodiu și potasiu și apă bidistilată proaspăt fiartă și răcită, pînă la un volum de 10 cm^3. Se introduce apoi în acest vas 200 cm^3 apă de analizat. După omogenizarea conținutului vasului se adaugă cîteva picături de fenolftaleină și se titrează soluția cu HCl 0,05 N pînă la decolorare.

Bioxid de carbon liber $(CO_2) = (V - V_1) \cdot 2{,}2 \cdot 1\,000/200 = 11(V - V_1)$ mg/l

în care :

V este volumul de NaOH 0,05 N adăugat în exces, în cm^3 ;
V_1 — volumul de HCl 0,05 N folosit pentru titrare, în cm^3 ;
2,2 — cantitatea de CO_2, în mg care corespunde la 1 cm^3 NaOH 0,05 N.

5) Determinarea durității

Duritatea apei este dată de totalitatea sărurilor de calciu și magneziu din apă.

Duritatea totală (D_T) reprezintă suma durității temporare (D_t) și a durității permanente (D_p)

$$D_T = D_t + D_p$$

Duritatea temporară se datorește prezenței bicarbonaților de calciu și magneziu care trec prin fierbere în carbonați insolubili :

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Duritatea permanentă este dată de celelalte săruri de calciu și magneziu (sulfați, azotați, cloruri).

Duritatea apei se exprimă în grade de duritate ; un grad de duritate 1° corespunde la 10 mg CaO/litru, iar 1 mg MgO = 1,4 mg CaO.

În funcție de gradul de duritate pe care-l au apele se clasifică în :

— ape foarte moi (0—4°) ;
— ape moi (5—8°) ;

Scanned with OKEN Scanner

— ape semidure (9—12°) ;
— ape dure (13—18°) ;
— ape foarte dure (>18°).

Determinarea durității temporare se face prin titrare cu HCl 0,1 N în prezența metilorangelui ca indicator.

Tehnica de lucru. 100 cm³ apă de analizat se introduc într-un vas Erlenmeyer de 300 cm³, se adaugă 2—3 picături de metilorange și se titrează cu HCl 0,1 N pînă la obținerea unei colorații galben-portocalie. Se fierbe soluția cîteva minute pentru a se îndepărta CO_2 și se continuă titrarea pînă la virajul culorii dacă culoarea a redevenit galbenă.

$$D_t = \frac{V_A \cdot F \cdot 2.8}{V} \cdot 1\,000$$

în care :

V este volumul apei analizat (100 cm³) ;
V_A — volumul soluției de HCl 0,1 n folosit la titrare, în cm³ ;
F — factorul soluției de HCl 0,1 n ;
2,8 mg — cantitatea de CaO corespunzătoare unui cm³ soluție HCl 0,1 N.

Determinarea durității totale constă în transformarea bicarbonaților de calciu și magneziu conform reacției :

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$CaCl + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl$$

Tehnica de lucru. Se face un amestec 1 : 1 de Na_2CO_3 0,1 N și NaOH 0,1 N căruia i se determină factorul de corecție F prin titrare cu o soluție de HCl 0,1 N. Se introduce o probă de apă de 100—200 cm³ într-un vas Erlenmeyer de 300 cm³ și se acidulează cu HCl 0,1 N, în prezență de metilorange pînă la culoarea roșie a indicatorului. Se evaporă soluția pînă la 50 cm³ și se neutralizează cu NaOH 0,1 N. Se adaugă 50 cm³ amestec Na_2CO_3 0,1 N și NaOH 0,1 N, se fierbe 2—3 min pentru eliminarea de CO_2, se răcește, se trece într-un balon cotat de 200 cm³ și se aduce la semn cu apă distilată. Se filtrează soluția, se pipetează 100 cm³ filtrat într-un pahar Erlenmeyer și se retitrează cu HCl 0,1 N în prezența metilorangelui.

$$(DT) = \frac{(25 - V_A) \cdot 2,8 \cdot 1\,000}{10 \cdot V} \text{ (în cm}^3\text{)}$$

în care :

V este volumul probei de apă, în cm³ ;
V_A — volumul de HCl 0,1 N folosit la titrare ;
2,8 — cantitatea de CaO corespunzătoare unui cm³ soluție HCl 0,1 N, în mg ;
25 — volumul de amestec alcalin care a reacționat, în cm³.

Duritatea permanentă se obține prin diferența între duritatea totală și duritatea temporară.

Scanned with OKEN Scanner

6) Determinarea fierului

În apă se determină fierul total şi Fe (III), şi prin diferenţa acestora se obţine Fe (II).

Probele se recoltează în vase de sticlă care au fost spălate cu acid clorhidric ($d=1,19$) şi limpezite cu apă distilată şi apoi cu proba de apă.

Pentru determinarea fierului total probele de apă se acidulează imediat după recoltare prin adăugare de acid clorhidric conc. în proporţie de 1 ml la 1 litru apă.

Principiul metodei constă în oxidarea ionului Fe^{2+} la Fe^{3+} cu apă oxigenată şi reacţia Fe^{3+} cu ionul sulfocianură (SCN^-) cu formare de sulfocianură ferică de culoare roşie care se extrage cantitativ în acetat de etil şi se colorimetrează.

Reactivi necesari.

1) Apă oxigenată p.a.
2) Soluţie de acid clorhidric 5%.
3) Soluţie de sulfocianură de amoniu 20%.
4) Soluţie etalon de fier : 0,8635 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ p.a. cîntărite cu precizie se dizolvă în apă distilată într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 1 cm^3 HCl conc. şi se adaugă la semn apă distilată (1 cm^3 soluţie→ →0,1 mg Fe).

Din soluţia obţinută se iau 10 cm^3 şi se diluează la 100 cm^3 ; 1 cm^3→ →0,01 mg Fe.

Soluţia etalon de fier serveşte la trasarea curbei de etalonare.

Tehnica de lucru :

— Determinarea fierului total : într-o capsulă mică de platină se introduc 10—25 cm^3 apă de analizat, se alcalinizează cu o soluţie saturată de $Ba(OH)_2$, se adaugă 1 cm^3 $BaCl_2$ 10%, se evaporă la uscare şi se calcinează. Reziduul obţinut se tratează cu cîteva picături de apă oxigenată şi se calcinează. Se adaugă peste reziduu 4 cm^3 HCl 5% şi se filtrează printr-un filtru cantitativ uscat, 2 cm^3 filtrat se introduc într-o pîlnie de separare, se adaugă 3 cm^3 apă distilată, 1 cm^3 sulfocianură de amoniu 20% şi 5 cm^3 de acetat de etil. Se agită energic şi se trage stratul apos într-o altă pîlnie de separare în care se repetă extracţia cu 3 cm^3 acetat de etil. Extractele esterice reunite se aduc cantitativ într-o eprubetă gradată, se completează cu acetat de etil la 10 ml, se omogenizează şi se fotocolorimetrează.

— Determinarea fierului trivalent (FeIII).

Se introduc într-o pîlnie de separare 10—25 cm^3 apă, 2 cm^3 HCl 5%, 1 cm^3 sulfocianură de amoniu 20%, 5 cm^3 acetat de etil şi se procedează ca la determinarea fierului total.

Fierul bivalent se calculează prin diferenţa între rezultatele celor două determinări de mai sus.

7) Determinarea detergenţilor

Este una din metodele cele mai frecvent folosite pentru controlul poluării apei.

Principiul metodei constă în formarea, în prezenţa albastrului de metilen a unui compus albastru, a cărui soluţie cloroformică se colorimetrează.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi necesari :

1) Soluţie tampon (*p*H 10) : se prepară prin dizolvarea a 5 g NaH_2PO_4 anhidru în 450 cm^3 apă distilată, se aduce la *p*H-10 prin adăugare de NaOH 1 N şi se completează la 500 cm^3 cu apă distilată.

2) Soluţie neutră de albastru de metilen : se dizolvă 0,35 g albastru de metilen în 1 000 cm^3 apă distilată.

3) Soluţie acidă de albastru de metilen : se dizolvă 0,35 g albastru de metilen în 400—500 cm^3 apă distilată, se adaugă 5,6 cm^3 acid sulfuric concentrat şi se completează la 1 cm^3 cu apă distilată.

4) Cloroform.

5) Apă oxigenată.

6) Soluţie etalon de detergent : 0,1 g alchil-benzen-sulfonat de sodiu se dizolvă în 1 cm^3 apă (1 cm^3 soluţie→0,1 g detergent). Din această soluţie se iau 10 cm^3 şi se diluează la 100 cm^3, preparîndu-se etalonul diluat.

Tehnica de lucru : se introduc într-o pîlnie de separare 100 cm^3 apă de analizat, se adaugă 1,5 cm^3 apă distilată (pentru oxidarea sulfurilor şi tiosulfaţilor), se lasă în repaus 10 min, se adaugă 5 cm^3 soluţie neutră de albastru de metilen, 1,5 cm^3 cloroform şi se agită energic 2 min. Se trece stratul cloroformic într-o altă pîlnie de separare în care s-au introdus 100 cm^3 apă distilată şi 5 cm^3 soluţie acidă de albastru de metilen şi se agită energic 2 min. Se separă stratul cloroformic şi se trece printr-un filtru de vată umezită cu cloroform într-un balon cotat de 25 cm^3. Se repetă extracţia cu 5 cm^3 cloroform. Se aduce la semn cu cloroform şi după 30 min, se colorimetrează faţă de proba martor tratată identic. Dacă apa care se analizează conţine cantităţi de detergent mai mari de 100 g, se ia în lucru o cantitate mai mică de apă de analizat care se aduce la volumul de 100 cm^3 cu apă distilată.

2. ANALIZA COMBUSTIBILILOR, A CARBURANŢILOR ŞI LUBRIFIANŢILOR

Combustibilii sînt produse solide, lichide sau gazoase care prin ardere degajă o cantitate mare de căldură.

Carburanţii sînt combustibili lichizi folosiţi la motoarele cu ardere internă.

Lubrifianţii sînt produse cu care se ung suprafeţele de contact a pieselor aflate în mişcare în scopul reducerii forţelor de frecare.

Se vor prezenta o serie de metode de analiză prin care se determină principalele caracteristici ale unor combustibili solizi, carburanţi şi lubrifianţi.

a. Analiza cărbunilor

1) *Determinarea umidităţii*

Cărbunii au proprietatea de a reţine între particulele componente apa ; ei prezintă o umiditate de îmbibare şi o umiditate higroscopică.

Umiditatea de îmbibare este dată de apa aflată între granulele de cărbune, care se îndepărtează prin stoarcere sau uscare la temperatura came-

Scanned with OKEN Scanner

rei. Umiditatea de îmbibare se determină prin diferența între masa inițială a cărbunelui umed și masa cărbunelui după ce s-a menținut la temperatura camerei, în aer uscat 24 ore.

Umiditatea higroscopică este reprezentată de apa reținută la suprafața granulelor cărbunelui ; se îndepărtează prin uscare în etuvă la 105—110°, timp de 1—2 ore, pînă la greutatea constantă. Temperatura nu trebuie să depășească 110° pentru a nu se pierde și unele substanțe volatile. Valoarea umidității se calculează din relația :

$$V\,(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

unde :

m_1 este masa fiolei goale în care se introduce proba de analizat, în g ;
m_2 — masa probei cu cărbune umed, în g ;
m_3 — masa probei cu cărbune uscat, în g.

2) *Determinarea conținutului de cenușă*

Cantitatea de cenușă care rezultă prin arderea cărbunilor trebuie cunoscută cu precizie, deoarece ea determină puterea calorifică a combustibilului. Cu cît conținutul de cenușă este mai mare, cu atît prin arderea cărbunilor se degajă o cantitate de căldură mai mare.

Practic conținutul de cenușă se află prin arderea în condiții bine determinate a unei cantități cunoscute de cărbune.

Tehnica de lucru : Se introduc într-un creuzet 1—1,5 g cărbune uscat și calcinat pînă la greutate constantă și se supun calcinării, pînă se obține o cenușă cu culoarea albă-roșietică care nu mai prezintă urme de cărbune nears.

Dacă arderea nu decurge complet se adaugă în creuzetul răcit un oxidant (H_2O_2, HNO_3 concentrat) care oxidează resturile de cărbune la CO sau CO_2 care se degajă.

Conținutul de cenușă C (%) $= \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100,$

în care :

m_1 este masa creuzetului gol, în g ;
m_2 — masa creuzetului cu cărbune, în g ;
m_3 — masa creuzetului cu cenușa, în g.

3) *Determinarea conținutului în cocs și materii volatile*

Prin distilarea uscată a cărbunilor de pămînt se obțin gaze (de cocserie), un gudron lichid și cocsul.

Gudronul este o sursă importantă de hidrocarburi aromatice, compuși azotați și sulfurați, iar cocsul este întrebuințat drept combustibil în industria chimică și metalurgică.

Cunoașterea conținutului în cocs și materii volatile ale diverselor tipuri de cărbuni permit utilizarea lor cît mai eficientă.

Tehnica de lucru. Încălzirea cărbunilor se realizează în creuzete de porțelan prevăzute cu un capac perforat, încît să pătrundă un tub prin care ies

Scanned with OKEN Scanner

materiile volatile. Se introduce în creuzetul tarat o cantitate exactă de cărbune şi se calcinează astfel încît creuzetul să ajungă la roşu. Se răceşte apoi creuzetul în exsicator, se cîntăreşte cu precizie şi se face calculul asemănător celui de la determinarea umidităţii şi cenuşei.

3. ANALIZA UNOR PRODUŞI DIN INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ

Industria chimică anorganică furnizează intermediari şi produşi finiţi care îşi găsesc utilizarea în domenii variate de activitate.

Îngrăşămintele chimice, antidăunătorii, sărurile minerale etc., sînt solicitate în cantităţi din ce în ce mai mari de economia naţională, satisfacerea cerinţelor fiind favorizată şi de existenţa în ţara noastră a unor rezerve bogate de materii prime : gaz metan, cărbuni, petrol, sare, minereuri metalice, calcar, etc. Principalele ramuri ale industriei chimice anorganice sînt :

— industria acidului sulfuric ;
— industria acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot ;
— industria îngrăşămintelor cu fosfor ;
— industria produselor sodice şi clorosodice.

În toate aceste industrii se efectuează analizele tehnice pentru materiile prime (solide, lichide sau gazoase) produşii intermediari obţinuţi în fluxul tehnologic şi produşii finiţi.

Toate caracteristicile produşilor care sînt furnizate de aceste analize trebuie să corespundă STAS-urilor şi normelor interne în vigoare.

a. Analiza piritei

Pirita constituie materia primă de bază pentru fabricarea acidului sulfuric în ţara noastră prin cele două procedee :

— procedeul camerelor de plumb ;
— procedeul prin contact.

Se ia o probă medie de 1,5—3 kg pirită dintr-un vagon, se mărunţeşte şi se omogenizează. Proba medie de laborator astfel obţinută serveşte pentru determinarea cantitativă a silicei, fierului şi sulfului din pirită.

Dozările prin metoda umedă au la bază reacţia :

$$FeS_2 + 5HNO_3 + 3HCl \rightarrow FeCl_3 + 2H_2SO_4 + 5NO + 2H_2O$$

0,5 g pirită fin pulverizată se tratează cu 10 cm^3 HNO_3 concentrat, 10 ml HCl concentrat. Se lasă în repaus circa 24 ore în nişă, se adaugă 2—3 g $KClO_3$ şi se fierbe 1—2 ore. Se evaporă la sec într-o capsulă şi reziduul se reia cu HCl concentrat, repetîndu-se evaporarea pentru insolubilizarea totală a silicei (SiO_2). Se filtrează cantitativ, se spală precipitatul (SiO_2) şi se calcinează la greutatea constantă (m)

$$SiO_2\ \% = \frac{m}{0,5} \cdot 100$$

0,5 reprezintă masa probei de pirită luată în analiză.

Scanned with OKEN Scanner

Filtratul obținut se concentrează la circa 200 cm^3, se trece într-un balon cotat de 250 cm^3 și se aduce la semn.

Din filtrat se determină :

Trioxidul de fier Fe_2O_3 : se pipetează într-un vas 100 cm^3 soluție și se precipită fierul sub formă de hidroxid cu amoniac la 80—90%, conform reacției :

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Se filtrează precipitatul, se spală pînă la dispariția ionului clor, se usucă și se calcinează pînă la greutatea constantă m_1.

$$\% \text{ Fe} = \frac{55,85}{159,7} \cdot 2,5 \cdot \frac{m_1}{0,5} \cdot 100 = 144,92 \cdot m_1$$

55,85 este masa atomică a fierului.

159,7 este masa moleculară a Fe_2O_3.

0,5 este masa probei de pirită luată în analiză.

— *Sulful*, S : Soluția rămasă după precipitarea fierului se neutralizează cu HCl 1 N și i se adaugă cu picătura 100 cm^3 soluție $BaCl_2$ 10%, fierbinte. Se produce reacția :

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

Precipitatul de sulfat de bariu obținut se lasă în repaus cîteva ore, se filtrează pe hîrtie cantitativă și se spală pînă la dispariția ionului clor. Precipitatul se calcinează pînă la greutatea constantă m_2.

$$S\ \% = \frac{32,056}{233,42} \cdot 2,5 \cdot \frac{m_2}{0,5} \cdot 100 = 68,63 \cdot m_2$$

32,066 reprezintă greutatea atomică a sulfului.

233,42 este greutatea moleculară a sulfatului de bariu.

b. Analiza materiilor prime folosite la obținerea îngrășămintelor superfosfatice

Superfosfații, îngrășăminte minerale pe bază de fosfor, se obțin industrial din fosfați naturali $Ca_3(PO_4)_2$ și apatite 3 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$ fin măcinate, prin tratare cu acid sulfuric :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

Cînd materia primă conține mult carbonat și puțin fosfat, obținerea sărurilor solubile se face cu acid fosforic și produsul poartă denumirea de „dublu superfosfat".

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O + CO_2$$

Analizarea fosforitelor și apatitelor constă din următoarele determinări :

— *Determinarea umidității și a pierderilor la calcinare* se face prin calcinarea unei cantități cunoscute din proba de analizat la temperatura **de 1 000°, pînă la greutate constantă.**

— *Determinarea oxidului de calciu* (CaO).

Scanned with OKEN Scanner

Principiul metodei constă în precipitarea calciului ca oxalat de calciu sub acțiunea oxalatului de amoniu, spălarea precipitatului cu apă rece, dizolvarea în acid sulfuric diluat 1 : 1 și titrarea acidului oxalic cu permanganat de potasiu 0,1%.

$$CaO\,\% = \frac{V \cdot F \cdot 0{,}0028}{m} \cdot 100$$

în care :

V reprezintă volumul de $KMnO_4$ 0,1 N consumat la titrare, în cm^3 ;
F — factorul soluției de $KMnO_4$ 0,1 N ;
0,0028 — cantitatea de CaO corespunzătoare unui cm^3 de $KMnO_4$ 0,1 N ;
m — masa probei analizate, în g.

— *Determinarea pentaoxidului de fosfor* (P_2O_5) *total.*

Proba de mineral se dezagregă cu un amestec de acid sulfuric și acid azotic, soluția se filtrează și filtratul se trece într-un balon cotat. Se iau cîțiva ml din soluție, se precipită cu mixtură de magneziu și se determină conținutul procentual de pentoxid de fosfor.

— *Determinarea oxidului de magneziu*, MgO.

Oxidul de magneziu se dozează din soluția obținută după filtrarea calciului sub formă de oxalat prin precipitare cu fosfat de amoniu. Se formează fosfat dublu de magneziu și amoniu care trece prin calcinare în pirofosfat de magneziu :

$$MgO\ \% = \frac{m_1 \cdot 0{,}3623}{m} \cdot 100$$

în care :

m_1 este masa pirofosfatului de magneziu, în g ;
0,3623 — grame de MgO care corespund unui gram de pirofosfat ;
m — masa probei analizate, în g.

c. Analiza bicarbonatului de sodiu

Bicarbonatul de sodiu ($NaHCO_3$) este folosit pe scară largă ca intermediar la fabricarea sodei calcinate (Na_2CO_3), ca reactiv chimic sau ca produs alimentar.

Produsul finit trebuie să prezinte conform STAS-ului următoarele caracteristici, confirmate prin analize :

— aspectul și culoarea : pulbere albă cristalină ;
— mirosul : absent ;
— gustul : puțin sărat ;
— conținutul în $NaHCO_3$, minimum 98% ;
— conținutul în Na_2CO_3, minimum 2% ;
— conținutul în cloruri, maximum 0,03% ;
— conținutul în substanțe insolubile în apă, maximum 0,1% ;
— conținutul în fier, maximum 0,002%.

Determinarea conținutului în biocarbonat : se cîntăresc 30 g bicarbonat tehnic, se dizolvă în apă fiartă și răcită și se trece soluția cantitativ într-un balon cotat de 50 cm^3 ; se aduce la semn și se agită soluția într-un balon Erlenmeyer cu un volum egal de NaOH 1 N. Se adaugă 170 cm^3 soluție

Scanned with OKEN Scanner

$BaCl_2$ 11,2% și se lasă în repaus pînă la precipitarea completă a $BaCO_3$; se adaugă cîteva picături de fenolftaleină și se titrează cu HCl 1 N, sub agitare continuă pînă la apariția colorației roz. Se efectuează în paralel o probă martor. Conținutul în bicarbonat se calculează astfel :

$$NaHCO_3\ \% = \frac{(V_1 - V_2)\ 0{,}084 \cdot 10}{m} \cdot 100$$

în care :

V_1 este volumul de HCl 1 N cu care s-a titrat proba martor, în cm^3 ;

V_2 — volumul de HCl 1 N cu care s-a titrat proba de analizat, în cm^3 ;

m — masa probei de analizat, în g ;

0,084 — cantitatea de $NaHCO_3$ care corespunde unui cm^3 HCl 1 N.

Determinarea conținutului în carbonat de sodiu se face prin titrarea directă cu HCl 1 N, în prezența metilorangelui.

d. Analiza sărurilor de azot

Determinarea conținutului de acid azotic din azotați se efectuează cu aparatul denumit nitrometrul Lunge (fig. 165).

Părțile componente ale nitrometrului sînt : o biuretă gradată *1* prevăzută cu un robinet cu trei căi *5*, un tub lateral *3* și o pîlnie de umplere *4*. La partea inferioară eprubeta este legată cu un tub *2*, în care se introduce mercur, astfel încît să se realizeze evacuarea completă a aerului din aparat.

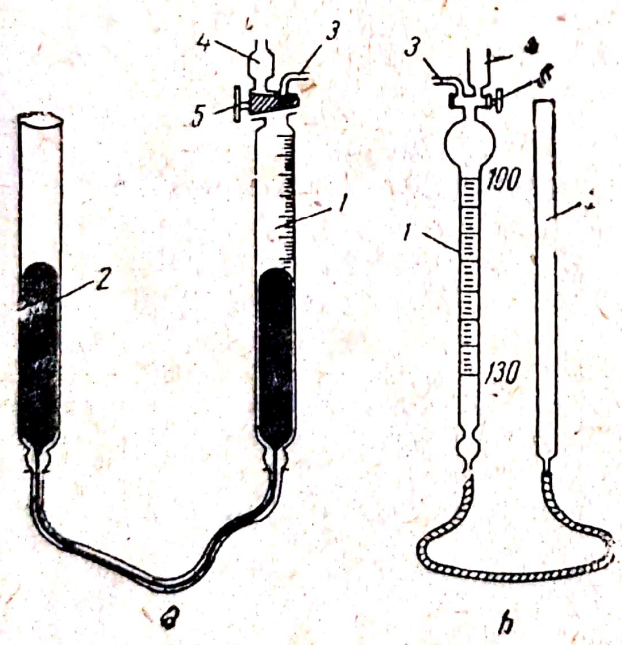


Fig. 165. Nitrometrul Lunge :
a — obișnuit; *b* — modificat.
1 — biuretă; *2* — tub de nivel; *3* — tub lateral; *4* — pîlnie; *5* — robinet cu trei căi.

Tehnica de lucru. Se cîntărește cu precizie proba de analizat, se dizolvă într-o cantitate mică de apă distilată și se introduce în biuretă prin pîlnia *4*. Se adaugă 4—5 cm^3 acid sulfuric 30%, care nu conține azot. Se agită biureta avînd grijă să nu se manipuleze robinetul *5*. Acidul azotic și azotos, precum și sărurile lor vor fi descompuse în oxizi de azot. Se aduce la mercurul din ambele ramuri ale instalației la același nivel și se citește volumul de gaz format în biuretă. Se face corecția de volum pentru condiții normale de temperatură și presiune și se calculează conținutul în acid sau sare cu azot considerînd că 1 cm^3 gaz corespunde la :

2,2183 mg HNO_3	4,5152 mg KNO_3
3,7963 mg $NaNO_3$	3,0818 mg $NaNO_2$
3,5748 mg NK_4NO_3	

Scanned with OKEN Scanner

e. Analiza ureei

Rezultatele analizelor efectuate asupra unei probe de uree trebuie să indice următoarele caracteristici :

— aspectul : granule albe ;
— punctul de topire : 132—134 °C ;
— umiditate : maximum 0,5% ;
— conținutul în azot : minimum 46% ;
— conținutul în biuret $H_2N — CO — NH — CO — NH_2$ sub 1%.

Biuretul se determină cantitativ printr-o metodă colorimetrică, astfel: se cîntăresc cu precizie 5 g de uree și se dizolvă 500 cm^3 apă într-un balon cotat : se pipetează 50 cm^3 din soluția astfel obținută într-un balon cotat de 100 cm^3. Se adaugă 20 cm^3 soluție tartrat de sodiu și potasiu 5% și 20 cm^3 soluție sulfat de cupru 1,5%. Se completează la semn cu apă distilată, se agită energic și se lasă balonul într-un termostat la temperatura de 25 °C 15—20 min. Paralel se lucrează și o soluție etalon care conține 0,5 g biuret în 500 cm^3 apă distilată cu $pH=7$ și se măsoară fotometric conținutul de biuret în proba de analizat.

4. ANALIZA UNOR PRODUȘI DIN INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ

Industria chimică organică sintetizează o gamă variată de compuși care servesc drept intermediari pentru obținerea unor produse deosebit de utile : cauciuc și fibre sintetice, mase plastice, medicamente, coloranți, lacuri și vopsele, produse cosmetice, pesticide etc.

Pentru ca procesele tehnologice să decurgă în cele mai bune condiții, este necesar să se efectueze analiza tehnică a materiilor prime, intermediarilor și produșilor finiți. Mersul determinării pentru fiecare din compușii care se analizează este indicat de STAS-uri, asigurîndu-se astfel reproductibilitatea rezultatelor.

Uzual pentru fiecare produs de analizat se determină :

— culoarea și aspectul ;
— cenușa ;
— umiditatea ;
— temperatura de solidificare ;
— conținutul procentual al substanțelor străine ;
— aciditatea sau bazicitatea etc.

Se vor prezenta unele metode de analiză care se aplică uzual unor intermediari (anilina), coloranți și medicamente.

a. Analiza anilinei tehnice

Anilina (C_6H_5-NH_2) este un produs intermediar important pentru fabricarea coloranților, medicamentelor, rășinilor sintetice și stabilizatorilor pentru industria cauciucului și a nitrocelulozei.

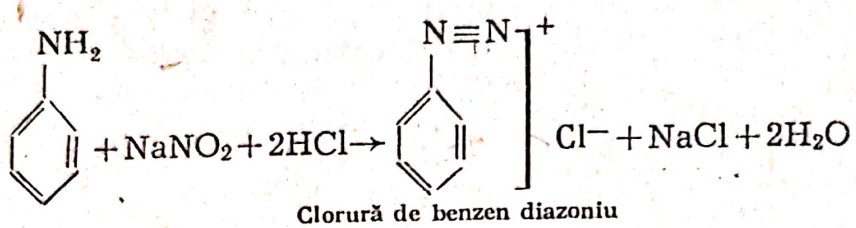
Scanned with OKEN Scanner

1) *Uscarea probei de anilină pentru determinări*

100 cm³ de anilină se introduc într-un flacon Erlenmeyer cu dop rodat în care se află 10 g KOH mojarat proaspăt. Se lasă în contact, anilina cu agentul deshidratant 12 ore, agitînd ocazional vasul Erlenmeyer. Se decantează și se filtrează într-un alt flacon Erlenmeyer cu dop rodat.

2) *Determinarea conținutului de anilină*

Anilina se diazotează prin titrare cu azotit de sodiu ($NaNO_2$) în prezența acidului clorhidric, conform reacției :



Clorură de benzen diazoniu

Tehnica de lucru. Într-o fiolă de cîntărire se cîntăresc cu precizie circa 10 g anilină, deshidratată cu KOH. Se trece proba cantitativ într-un balon cotat de 500 cm³, se adaugă 25 cm³ HCl conc. Se formează precipitatul de clorhidrat de anilină care se dizolvă prin adăugare de apă distilată pînă la semn. Din soluția astfel obținută se pipetează 50 cm³ într-un pahar Berzelius de 250—300 cm³. Se adaugă 100 cm³ apă distilată, 10 cm³ HCl conc. și 10 cm³ soluție KBr 10%. Soluția se răcește la 5—10 °C și menținîndu-se această temperatură, se diazotează prin titrare cu $NaNO_2$ 0,5 N sub agitare continuă. Se consideră titrarea terminată cînd o probă din soluție albăstrește hîrtia iod-amidonată și după 5 min repetînd încercarea, pata apare iarăși cu o nouă picătură din soluția titrată, fără ca să se fi mai adăugat azotit de sodiu.

Conținutul în anilină se calculează cu formula :

$$C_6H_5—NH_2\ (\%) = \frac{0{,}04656 \cdot V \cdot 10}{m} \cdot 100 = \frac{46{,}56\ V}{m}$$

în care :

0,04656 reprezintă cantitatea de anilină (titrul) în grame care corespunde la 1 cm³ soluție $NaNO_2$ 0,5 N ;

V — volumul soluției de $NaNO_2$ 0,5 N folosit la titrare, în cm³ ;

10 — raportul dintre volumul balonului cotat și volumul soluției luate pentru determinare ;

m — masa anilinei luate pentru determinare, în g.

3) *Determinarea conținutului de nitrobenzen*

Pentru dozarea nitrobenzenului conținut se folosește un polarograf cu electrod picător, prevăzut cu un tub capilar.

Tehnica de lucru. Se pregătesc două fiole cu capacitatea de cîte 10 cm³ prevăzute cu dop rodat. Într-una din ele se introduc 6 cm³ dintr-o soluție etalon de nitrobenzen, iar în cealaltă 6 cm³ din proba de anilină deshidratată. În ambele fiole se adaugă cîte 1,5 cm³ soluție de nigrozină, se agită cîteva minute și apoi se barbotează în soluție timp de 2—3 min metan, azot

Scanned with OKEN Scanner

sau alt gaz inert în scopul îndepărtării oxigenului. Soluţiile obţinute se polarografiază de la 0,2 V la 0,6 V alegînd o sensibilitate a aparatului care corespunde unei trepte convenabile.

Se măsoară înălţimea treptelor obţinute la potenţialul de semiundă E 1/2=0,48 V şi se calculează conţinutul procentual de nitrobenzen cu ajutorul formulei :

$$C_6H_5—NO_2\ (\%) = \frac{C_{et} \cdot I_p}{I_{et}} \cdot \frac{S_p}{S_{et}}$$

în care :

C_{et} este cantitatea de nitrobenzen, în procente, din soluţia etalon ;
I_p — înălţimea treptei date de proba de analizat, în mm ;
I_{et} — înălţimea treptei date de proba etalon, în mm ;
S_p — sensibilitatea la care se polarizează proba de analizat ;
S_{et} — sensibilitatea la care se polarizează proba etalon.

4) *Determinarea conţinutului de apă se face prin distilare*

b. Analiza coloranţilor

Coloranţii sînt substanţe chimice în special de natură organică care au proprietatea de a colora produse dintre cele mai variate : hîrtie, piele, fibre textile, mase plastice, alimente.

Verificarea calităţii coloranţilor se face prin determinarea unor însuşiri fizico-mecanice (fineţea, solubilitatea în apă, puritatea, concentraţia, nuanţa la vopsire, rezistenţa) şi a unor proprietăţi chimice.

În acest scop coloranţii sînt supuşi unor teste fizico-chimice, analize calitative şi cantitative.

1) *Determinarea finetii*

Această metodă este aplicabilă numai acelor coloranţi organici care se prezintă sub formă de pulbere.

Tehnica de lucru. Pe o sticlă de ceas se cîntăresc cu precizie circa 10 g colorant de analizat. Colorantul se cerne apoi printr-o sită prevăzută cu fund şi capac ale cărei ochiuri au dimensiuni STAS. Reziduul rămas în sită se trece cantitativ pe aceeaşi sticlă de ceas, se cîntăreşte din nou cu precizie şi se exprimă procentual prin formula :

$$\text{reziduu } \% = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

în care :

m_1 este masa reziduului rămas pe sită, în g ;
m — masa iniţială a colorantului, luată pentru determinare, în g.

2) *Determinarea solubilităţii în apă*

Metoda permite stabilirea clasei din care face parte colorantul respectiv : coloranţii direcţi, acizi şi bazici sînt solubili în apă, iar coloranţii pe bază de sulf, indantren şi pigmenţii sînt insolubili.

Scanned with OKEN Scanner

Tehnica de lucru. Se cîntăreşte cu precizie de 0,01 g, o cantitate de colorant astfel încît să corespundă cifrei de solubilitate a colorantului etalon respectiv specificată în standarde :

— 2,5 g pentru solubilitate „2"
— 5 g pentru solubilitate „3"
— 7,5 g pentru solubilitate „4"
— 10 g pentru solubilitate „5"

Colorantul cîntărit se tratează cu apă distilată fierbinte şi se obţine o pastă omogenă care se diluează la 250 cm^3 tot cu apă fierbinte. Soluţia se fierbe circa 2 min şi apoi se filtrează imediat printr-o pîlnie Büchner cu diametrul de 9 cm prevăzută cu două hîrtii de filtru — bandă neagră. Solubilitatea probei de analizat va fi identică cu cea a colorantului etalon, dacă soluţia se filtrează în maximum 2 min.

Dacă timpul de filtrare depăşeşte 2 min se repetă determinarea cu o cantitate de colorant corespunzătoare cifrei de solubilitate imediat inferioare.

3) *Determinarea conţinutului de substanţe insolubile*

Procedeul este aplicabil coloranţilor organici direcţi şi de sulf.

Tehnica de lucru. 5 g colorant cîntărit cu precizie de 0,01 g se dizolvă într-un pahar Berzelius care conţine 200 ml amoniac. Se fierbe soluţia circa 30 s şi se lasă în repaus în scopul depunerii substanţelor insolubile. Se filtrează soluţia printr-o hîrtie de filtru cantitativă adusă în prealabil la greutatea constantă.

Hîrtia de filtru, împreună cu reziduul, se spală cu apă distilată fierbinte, se usucă şi se cîntăreşte.

Procentul de substanţe insolubile conţinute în colorant se exprimă prin formula :

$$\text{Substanţe insolubile } (\%) = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

în care :

m_1 este masa substanţelor insolubile, în g ;
m — masa colorantului luat pentru analiză, în g

4) *Determinarea purităţii coloranţilor*

Determinarea se face prin cromatografie pe hîrtie comparînd cromatogramele colorantului de analizat şi a colorantului etalon.

Ca eluant serveşte o soluţie formată din părţi egale de apă distilată, amoniac concentrat şi piridină.

Dacă cele două cromatograme sînt identice, colorantul analizat corespunde din punct de vedere al purităţii cu cel etalon. În caz contrar se pot pune în evidenţă unele impurităţi care modifică nuanţele culorilor.

5) *Nuanţa colorantului la vopsire*

Mostre din material textil se vopsesc conform standardului existent pentru fiecare colorant, în paralel cu colorantul etalon şi cu colorantul de analizat şi se compară vizual nuanţele obţinute prin vopsire.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se efectuează vopsirea unei cantități cunoscute de material textil cu o cantitate de colorant cîntărită cu precizie, se poate determina *concentrația colorantului* respectiv prin compararea nuanței obținute cu cea dată de un colorant etalon cu concentrație cunoscută.

Concentrația coloranților se află cu o precizie mai mare prin determinări spectrofotometrice sau fotocolorimetrice.

5. ANALIZA MEDICAMENTELOR

Tipurile de determinări care se fac medicamentelor depind de modul în care acestea se administrează sub formă de pulbere, comprimate și drajeuri sau injecții.

Pentru a se evita producerea de efecte dăunătoare asupra organismului este necesar un control calitativ și cantitativ extrem de riguros al medicamentelor.

Analiza care se efectuează trebuie să ofere date complete referitoare la toate proprietățile caracteristice ale produselor respective.

De obicei preparatele farmaceutice se controlează prin luarea a două probe : una va reprezenta proba de analizat, iar cealaltă va servi dacă este necesar la contraanaliză.

a. Analiza pulberilor, comprimatelor și drajeurilor

Comprimatele și drajeurile sînt preparate solide care conțin medicamente în doze determinate presate în diferite forme.

Produsele medicamentoase sînt pure sau însoțite de substanțe auxiliare (adjuvanți, lubrifianți, coloranți).

Drajeurile sînt comprimate acoperite cu unul sau mai multe straturi protectoare care conțin un produs zaharos (pentru a anihila un gust sau miros neplăcut) sau în unele cazuri și substanțe active.

Atît medicamentele care intră în compoziția comprimatelor și drajeurilor cît și adjuvanții trebuie să aibă gradul de puritate prevăzut de standardele și normele interne în vigoare.

1) *Aspectul.*

Comprimatele și drajeurile sînt albe sau colorate și au o suprafață netedă și omogenă.

2) *Determinarea masei comprimatelor sau drajeurilor.*

Pentru comprimatele cu o masă pînă la 0,30 g inclusiv se determină greutatea medie pe 40 de comprimate și masa medie nu trebuie să difere față de masa individuală cu mai mult de $\pm 10\%$.

Pentru comprimatele cu o masă peste 0,30 g se efectuează determinarea pe 20 comprimate și masa medie nu trebuie să depășească $\pm 6\%$ față de masa individuală.

3) *Determinarea conținutului de substanțe active în comprimate și drajeuri.*

Conținutul în substanță activă se determină în pulberea omogenă obținută din 10 comprimate sau drajeuri conform normelor existente pentru fiecare produs și se raportează la greutatea medie a comprimatelor.

Scanned with OKEN Scanner

Drajeurile se tratează în modul următor : 10 drajeuri se spală cu apă pentru înlăturarea completă a colorantului și a învelișului protector fără a se afecta conținutul miezului. Se usucă pe o hîrtie de filtru la temperatura camerei, apoi timp de o oră la 45 °C și apoi se pulverizează omogen. După determinarea conținutului de substanță activă, acesta se va raporta la greutatea medie a miezului.

Pentru cantitatea de substanță activă se admit variațiile :

— pentru un conținut pînă la 0,10 g = ±10% ;

— pentru un conținut peste 0,10 g = ±6%.

b. **Analiza aspirinei** (acidul acetil salicilic)

Analiza calitativă. 0,5 g substanță fin pulverizată se dizolvă în 5 cm^3 soluție NaOH 10%, se fierbe circa 3 min și după răcire se acidulează soluția cu H_2SO_4 20%. Se formează precipitatul cristalin de culoare albă, de acid salicilic. Condiția de puritate care trebuie îndeplinită este următoarea : soluția obținută prin dizolvarea a 1,5 g aspirină în 30 cm^3 apă distilată trebuie să conțină maximum 0,1% acid salicilic liber.

Analiza cantitativă a aspirinei. 0,4 g Aspirină pulbere cîntărită cu precizie se dizolvă în 10 cm^3 alcool etilic neutralizat și se titrează cu NaOH 0,1 N în prezența a 3—4 picături de fenolftaleină drept indicator, pînă la coloratia roz.

Calculul cantității de aspirină se face astfel :

$$g\ \text{aspirină} = V \cdot T$$

unde :

V este volumul de NaOH 0,1 N folosit la titrare, în cm^3 ;

T — titrul aspirinei (cantitatea de aspirină — 0,01802 g) corespunde la 1 cm^3 NaOH 0,1 N, deoarece masa moleculară a aspirinei M = 180,16 g).

$$g\ \text{aspirină}\ \% = V \cdot T/m \cdot 100$$

unde V și T au semnificațiile de mai sus iar m = cantitatea de aspirină luată pentru determinare, în g.

4. *Analiza săpunurilor*

Săpunurile sînt amestecuri de săruri de sodiu, (potasiu, plumb, calciu, aluminiu ale acizilor grași superiori sau acizilor naftenici.

1) *Analiza organoleptică* se referă la aspectul exterior, culoarea, mirosul și consistența săpunurilor.

2) *Determinarea conținutului de apă și substanțe volatile.* O probă de circa 10 g săpun cîntărită cu o precizie de 0,001 g se usucă în etuvă la 100—105 ° și apoi se recîntărește.

$$\text{Apă și substanțe volatile}\ \% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$$

în care :

m_1 este masa probei de săpun umed, în g ;

m_2 — masa probei de săpun uscat, în g.

3) *Determinarea alcalinității sau acidității libere.* 0,5 ± 0,01 g probă de analizat și 200 cm^3 alcool etilic se introduc într-un flacon Erlenmeyer

Scanned with OKEN Scanner

sau într-un balon cu fund rotund. Se adaptează vasului un refrigerent ascendent şi se fierbe pînă la dizolvarea completă a săpunului. Se răceşte soluţia pînă la cca 70 °C şi se adaugă 0,2 cm^3 soluţie de fenolftaleină, drept indicator. Dacă soluţia are caracter alcalin se titrează cu HCl 0,1 N, iar dacă este acidă se titrează cu KOH 0,1 N, pînă la coloraţie roz.

Calculul alcalinităţii şi respectiv acidităţii libere se face după cum urmează :

$$\text{Alcalinitatea liberă (NaOH) (\%)} = \frac{0{,}0040 \cdot V}{m} \cdot 100$$

în care :

V este volumul de HCl 0,1 N consumat pentru titrare, în cm^3 ;
m — masa probei de săpun luată pentru determinare, în g ;
0,0040 — masa de NaOH, titrul, în g corespunzătoare la 1 m^3 HCl 0,1 N.

$$\text{Aciditatea liberă (acid oleic) (\%)} = \frac{0{,}0282 \cdot V}{m} \cdot 100$$

în care :

V este volumul soluţiei de KOH 0,1 N consumat la titrare, cm^3 ;
m — masa probei luate pentru determinare, în g ;
0,0282 — cantitatea de acid oleic (titrul), în g corespunzătoare la 1 ml de KOH 0,1 N.

4) Determinarea conţinutului de substanţe saponificabile totale. 5—10 g săpun cîntărite cu precizie se dizolvă în apă caldă şi apoi soluţia se tratează la fierbere cu HCl, în prezenţa metilorangelui ca indicator, pînă la culoarea roz. Se adaugă un mic exces de HCl şi se trece soluţia cantitativ într-o pîlnie de separare. Se răceşte la temperatura camerei şi apoi se adaugă 100 ml eter etilic ; după ce pîlnia de separare se agită energic, se lasă în repaus pentru a se separa straturile. Faza apoasă se trece în altă pîlnie de separare, şi se reextrage cu 25—50 cm^3 eter. Se repetă operaţia pînă cînd o picătură din soluţia eterică evaporată pe hîrtie de filtru nu lasă după evaporare o urmă grasă. Extractele eterice reunite se spală cu HCl 10%, se separă de faza apoasă şi se filtrează pe Na_2SO_4 anhidru într-un balon perfect curat, uscat, cîntărit. Se distilă eterul pe baie de apă, şi se usucă reziduul în etuvă la 75—85 °C. Reziduul este alcătuit din substanţele saponificabile totale şi cele nesaponificabile organice care se exprimă procentual astfel :

$$\text{Substanţe saponificabile şi nesaponificabile organice (\%)} = m_1/m \cdot 100$$

în care :

m_1 este masa reziduului, în g ;
m — masa probei de săpun luată în lucru.

6. ANALIZA MINEREURILOR

Compoziţia minereurilor extrase din mine şi cariere este foarte variată. Din această cauză atît minereurile ca atare cît şi produsele care se obţin prin prelucrarea acestora trebuiesc analizate riguros.

Scanned with OKEN Scanner

Prin analiza minereurilor se înţelege verificarea sistematică a calităţii lor cu ajutorul metodelor chimice, fizice şi fizico-chimice cît şi a produselor obţinute prin prelucrarea lor.

Determinarea calităţii minereurilor permite stabilirea rezervelor zăcămîntului din care se extrage precum şi tehnologia care trebuie adoptată pentru prelucrarea acestuia.

În cele ce urmează se va prezenta utilizarea metodei polarografice pentru determinarea plumbului dintr-un minereu.

a. Determinarea plumbului prin metoda polarografică

Metoda se aplică pentru dozarea plumbului din minereuri neferoase şi din unele produse de flotaţie bogate în plumb.

Principiul metodei. Se aduce plumbul în soluţie prin dezagregarea probei cu un amestec compus din trei părţi acid azotic concentrat şi o parte acid sulfuric concentrat ; se reduce fierul cu clorhidrat sau sulfat de hidrazină şi apoi se polarografiază plumbul în mediu de acetat de amoniu.

Deoarece în mediu de acetat Cu^{II} şi Fe^{III} au acelaşi domeniu de depunere ca şi plumbul, se elimină interferenţa lor prin adăugare de clorhidrat sau sulfat de hidrazină care determină trecerea acestor elemente într-o treaptă de valenţă inferioară.

Reactivi necesari :

1) Acid azotic, 33 %
2) Acid clorhidric (d = 1,19)
3) Clorat de potasiu
4) Acetat de amoniu, soluţie 5 m (495 g la 1 l apă)
5) Amestec 3 părţi HNO_3 + 1 parte HCl
6) Gelatină, soluţie 0,5 % preparată proaspăt prin dizolvarea lentă a unui gram de gelatină în 200 ml apă încălzită la 60 °C.
7) Clorhidrat sau sulfat de hidrazină
8) Soluţie etalon de plumb (*A*) : se dizolvă 0,5 g plumb p.a. în 25 cm^3 HNO_3 33 %, se evaporă la sec şi reziduul se reia de două ori cu HCl concentrat. Se aduce în soluţie cu 5 cm^3 HCl şi 100 cm^3 apă, se transvazează într-un balon de 500 cm^3 şi se aduce la semn cu apă distilată. 1 cm^3 soluţie A va conţine 1 mg plumb.
9) Soluţie etalon de cupru (*B*) : se dizolvă 0,5 g cupru p.a. în 25 cm^3 HNO_3 33 % şi se tratează în continuare ca soluţia A. 1 ml soluţie B va conţine 1 mg cupru.
10) Soluţie etalon de zinc (*C*) : se dizolvă 0,5 g zinc p.a. cu 25 cm^3 HNO_3 33 %. Se prelucrează ca mai sus. 1 cm^3 soluţie C conţine 1 mg zinc.
11) Soluţie etalon de cadmiu (*D*) : se dizolvă 0,5 g cadmiu p.a. în 25 cm^3 HNO_3 33 % şi se prelucrează ca soluţia *A*. 1 cm^3 soluţie D conţine 1 mg cadmiu.
12) Soluţie etalon de clorură ferică (*E*) : se dizolvă 0,5 g clorură ferică p.a. în 100 cm^3 apă, se acidulează cu 5 cm^3 HCl concentrat şi se trece într-un balon cotat de 500 cm^3, completîndu-se la semn cu apă.

Tehnica de lucru. În funcţie de conţinutul de plumb al minereului se cîntăresc între 0,2 şi 2 g.

Se umectează proba cu cîteva picături de apă, se dezagregă cu 10 cm^3 HCl 1/1 şi se evaporă la sec pe baie de nisip.

Scanned with OKEN Scanner

Reziduul se tratează cu 10 cm^3 amestec HNO_3+HCl, se evaporă la sec, se adaugă 0,25—0,30 g $KClO_3$ și 5 cm^3 HCl concentrat, se evaporă la sec și apoi se mai tratează cu 5 cm^3 HCl concentrat. Se evaporă din nou, se reia reziduul cu 2 cm^3 HCl 1 : 1 și se adaugă 0,2 g clorhidrat sau sulfat de hidrazină și 25 cm^3 apă. Se realizează astfel reducerea fierului trivalent. Se fierbe 3—5 minute, se adaugă 25 cm^3 soluție CH_3COONH_4 5 m și se fierbe 10 min, pentru a trece plumbul în formă solubilă. Soluția care se obține se trece într-un balon cotat de 100 cm^3 și se mai fierbe cîteva minute. Se răcește într-o baie de apă pînă la 20—30 °C, se adaugă 4 cm^3 soluție 0,5% gelatină și se aduce la semn cu apă. După 2 ore se polarografiază cu un curent catodic de la —0,3 pînă la —0,7 V.

În aceleași condiții se lucrează și proba de etalon care trebuie să conțină : Pb, Cu, Zn, Cd și Fe în cantități de același ordin de mărime ca în proba de analizat.

Pentru prepararea soluției etalon se introduc într-un balon cotat de 100 cm^3 cantități calculate din soluțiile *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, pe baza sensibilităților și înălțimilor treptelor corespunzătoare Pb, Cu, Zn, Cd și Fe din soluția probei de analizat polarografiată.

Cantitățile individuale din soluțiile etalon din care se prepară soluția de etalon a amestecului se determină prin polarografierea separată a soluțiilor de etalonare ale elementelor și măsurarea înălțimilor treptelor prin metoda tangentelor de 45° la treapta polarografică.

Conținutul procentual de plumb al probei analizate se calculează prin relația :

$$\% \text{ Pb} = \frac{C_{et} \cdot I_p \cdot S_p \cdot 100}{m \cdot I_{et} \cdot S_{et} \cdot 100},$$

în care :

C_{et} este cantitatea de plumb în soluția etalon, în mg ;
I_p — înălțimea treptei polarografice a probei, în mm ;
I_{et} — înălțimea treptei polarografice a etalonului, în mm ;
S_p — sensibilitatea la care se determină proba ;
S_{et} — sensibilitatea la care se determină etalonul ;
m — cantitatea de probă luată în lucru pentru analiză, în g ;
100 — factor pentru transformarea conținutului etalonului din miligrame în grame.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Cap. 1. **Noțiuni introductive** 3

Cap. 2. **Aparate, ustensile și sticlărie de laborator** 11

A. Aparate de uz curent 11
B. Ustensile de laborator 18

Cap. 3. **Reactivi chimici** 26

A. Generalități 26
B. Soluții 29
C. Recepționarea, ambalarea, depozitarea și transportul reactivilor chimici 37

Cap. 4. **Noțiuni elementare de chimie analitică** 39

Cap. 5. **Pregătirea și luarea probelor pentru analiză** 46

5.1. Pregătirea și luarea probei de analizat din substanțe solide 46
5.1.1. Dizolvarea probei de analizat 47
5.2. Luarea probelor medii din produse lichide și gazoase 49

Cap. 6. **Prepararea gazelor în laborator** 52

Cap. 7. **Metode și tehnici de separare a substanțelor** 60

A. Generalități 60
B. Separări mecanice 62
C. Separare prin precipitare 70
D. Separări prin distilare și rectificare 71
E. Separări prin extracție 78
F. Metode de purificare a substanțelor solide 81
G. Separări cromatografice 84
H. Măsuri de protecție a muncii 107

Cap. 8. **Determinarea unor constante fizice** 114

Cap. 9. **Metode fizico-chimice de analiză** 126

A. Metode electrochimice 126
B. Metode optice 180

Scanned with OKEN Scanner

Cap. 10. **Analiza radiometrică** 237

A. Radiațiile nucleare și interacțiunile lor cu materia 237

B. Măsurarea radiațiilor nucleare 240

C. Aplicațiile analitice ale radioactivității 240

D. Măsuri de protecție împotriva radiațiilor 246

Cap. 11. **Analiza gazelor** 251

Cap. 12. **Aplicații ale metodelor fizice, chimice și fizico-chimice de analiză** 259

A. Aplicații în biochimie 259

B. Aplicații în tehnică 281

Scanned with OKEN Scanner

Tiraj : 6 300+S.P. 80 exemplare broşate.
Coli de tipar : 19. Hîrtia : Tipar înalt B. Format : 70×100-44,1. Bun de tipar : 28.07.1978.
Nr. plan 11793. Ediţia 1978.

Întreprinderea Poligrafică „Banat"
Timişoara, Calea Aradului nr. 1.
Republica Socialistă România.

Comanda nr. 103.

Scanned with OKEN Scanner